

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора географических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва

Научный консультант: **Моисеенко Татьяна Ивановна**
 член-корр. РАН, профессор, доктор биологических наук, зам. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Никаноров Анатолий Максимович**
 член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор Гидрохимического института Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, г. Ростов-на-Дону

Дмитриев Василий Васильевич
 доктор географических наук, профессор кафедры гидрологии суши Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Скакальский Борис Гдальевич
 доктор географических наук, профессор, заведующий кафедры Химии природной среды Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный гидрометеорологический университет»

Ведущая организация: географический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится « 03 » октября 2014 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.064.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте озероведения РАН по адресу: 196105, Санкт-Петербург, ул. Севастьянова 9. E-mail: dissovet@limno.org.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института озероведения РАН и на сайте <http://limno.org.ru/win/ds.php>

Автореферат разослан «__» июня 2014 г.
 Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат биологических наук



В.П. Беляков

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 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. Преобразование водосборов, трансграничные потоки, атмосферные выпадения, индустриальные и хозяйственные сбросы, неорганизованные стоки с селитебных 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. 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, 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 [Stoddard et al., 1999, Skjelkvale et al., 2001, Monteith et al., 2007]. Выявление долговременных тенденций изменения химического состава вод, обусловленных глобальными изменениями окружающей среды и климата, имеет

важное значение для прогноза состояния качества вод в современных условиях. До настоящего времени в России не проводились масштабные территориальные исследования малых озер. 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 тех глобальных изменений окружающей среды, происходящих в современный период.

Цель и задачи исследования. Цель работы – 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 формирование 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 – 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 [Алекин, 1970] и геохимии ландшафтов А.И. Перельмана [Перельман,

1975], 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) [Henriksen et al., 1998]. Обследование озер велось по единой методической схеме:

- в исследования включались озера, не подверженные воздействию локальных источников загрязнения, площадью водного зеркала не более 20 км²;
- 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 pH, электропроводности (χ), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , щелочности (Alk), SO_4^{2-} , Cl^{-} , цветности (Цв), содержание органического вещества (ТОС) по перманганатной окисляемости, NO_3^{-} , NH_4^{+} , общего азота (TN), фосфатов (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 при обобщении результатов и их 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 (О, мм/год), среднегодовая испаряемость (И, мм/год), сумма температур воздуха за

период со средней суточной температурой выше 10°C ($\Sigma t > 10^\circ\text{C}$);

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

Литогенные параметры водосборной территории: твердость горных пород (Тв), коэффициент:

$$K_{\text{ГП}} = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2}; \quad (1)$$

Морфометрические и ландшафтные характеристики: площадь водной поверхности озера (F_o , км²), площадь водосбора озера (F_v , км²), высота над уровнем моря (Н, м абс.), озерность водосборной территории, залесенность (Кл, %), заболоченность (Кб, %), открытые участки водосборной территории;

Антропогенные параметры: плотность населения (Пн, чел/км²), среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение: окисленной серы ($SO_4\text{dep}$), окисленного азота ($NO_3\text{dep}$) и восстановленного азота ($NH_4\text{dep}$, мг/м²год).

Методология исследования, качество аналитических измерений и их контроль подтверждают достоверность полученных результатов.

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 диапазоне, 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 (по отношению к кларкам горных пород слагающих водосборы). 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 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 № 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: 18th, 21st, 22nd, 24th, 25th, 27th 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 и конференция по гидроэкологии (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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

(по защищаемым положениям)

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.

Для оценки влияния различных факторов на процессы формирования химического состава вод озер проведен факторный анализ методом главных компонент. Перед анализом матрицу значений всех переменных масштабировали по размаху. Выделено 4 основных фактора (табл. 1).

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 югу и увеличением в них содержания катионов (еще в работах А.Е. Ферсмана [Ферсман, 1934] отмечена данная зональная закономерность в распространении пород по их устойчивости к химическому выветриванию на территории Европейской части России), во вторую очередь, испарением (испарительной концентрацией). Зональное нарастание содержания биогенных элементов и органического вещества также связано с климатическим фактором ($\Sigma t > 10^\circ\text{C}$). 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 (NO_3dep , NH_4dep) и ряду металлов (Pb, Cr и Zn).

Фактор 2 отражает региональные особенности формирования химического

Таблица 1.

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

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

состава вод, которые не подчиняются широтной зональности. Na^+ и Cl^- доминируют как в водах озер, расположенных в прибрежных тундре и лесотундре, так и в аридных районах (также и 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 на аридной территории миграции Mn препятствует щелочной геохимический барьер [Перельман, 1975]. 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.

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.

Проанализированы вклады рассматриваемых переменных в дискриминацию зон по химическому составу вод, ориентируясь на F-критерий (таблица 2). Когда F более критического значения (5.2) межгрупповая дисперсия превышает внутригрупповую. 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 К. Анионный состав вод, более зависящий от атмосферного поступления, лучше удовлетворяет зональной дифференциации, нежели катионный состав, который преимущественно обеспечивается выщелачиванием пород.

Таблица 2.

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

Переменные	F-критерий (5,2)	Переменные	F-критерий (5,2)	Переменные	F-критерий (5,2)
$\Sigma t > 10^\circ\text{C}$	140.9	Цв	5.8	Sr	9.5
O	90.4	ТОС	6.3	Al	2.2
pH	2.2	NO_3^-	0.6	Fe	4.5
χ	8.0	NH_4^+	3.0	Mn	0.8
Ca^{2+}	12.1	PO_4^{3-}	4.8	Cr	1.3
Mg^{2+}	6.1	TP	2.4	Cu	12.8
Na^+	8.3	Si	3.2	Ni	10.3
K^+	27.3			Zn	3.5
Alk	23.8			Cd	20.5
SO_4^{2-}	18.1			Co	1.1
Cl^-	21.2			Pb	32.4

Помимо зональных климатических и основных ионов минерализации дискриминирующая способность характерна для таких микроэлементов, имеющих преимущественно антропогенную природу, как Pb, Cd, Cu и Ni. Таким образом, влияние антропогенных факторов сопоставимо с природными в подразделении зон по химическому составу вод озер.

Такие переменные как pH, TP, минеральные формы P и N, Si, Fe, Mn, Co и

Al, исключенные F-критерием, определяют внутризональный диапазон отличий химического состава вод. Изменение pH вод может быть вызвано двумя противоположными процессами в озерах: 1) эвтрофирование, в результате которого повышаются значения pH и ТР, минеральные формы биогенных элементов утилизируются в продукционных процессах, и 2) антропогенное закисление и органическое подкисление вод, в результате которых снижается значение pH вод и увеличивается вынос и миграционная способность элементов (Fe, Mn, Co, Zn и Al).

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. 1 представлены графики рассеяния в проекции 1 и 2 корней функций, проводящих наилучшую дискриминацию между зонами для этих двух вариантов. 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. Плавная изменчивость и перекрытие расположения

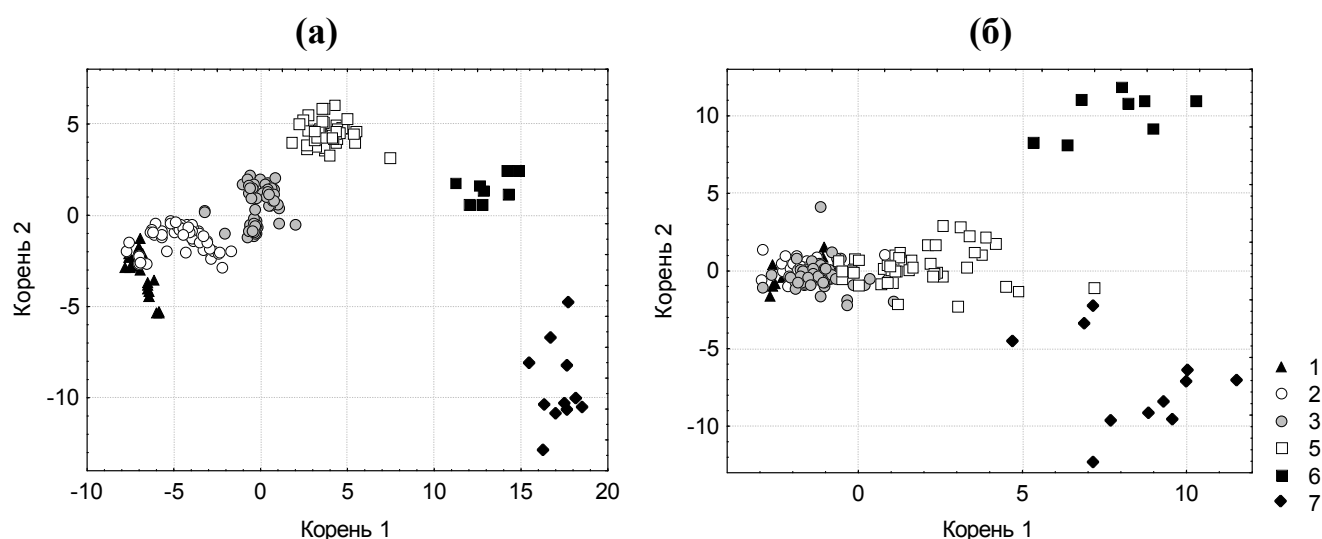


Рис. 1. Графики рассеяния значений канонических функций, дискриминирующих природные зоны (1 – тундра и лесотундра, 2 – северная, 3 – средняя тайга, 5 – смешанный и 6 – широколиственный леса, 7 – лесостепь и степь), в первом (а) и втором (б) вариантах.

озер гумидной территории в пространстве во втором варианте по сравнению с первым свидетельствует о том, что на этой территории аazonальные 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.

Поскольку исследования химического состава вод выполнены в широтной зональности, то эти материалы позволили получить зависимости для расчета изменения суммы ионов (Σ ионов) и содержания общего фосфора (ТР) в водах озер Европейской части России от суммы среднесуточных температур за год выше 10°C ($\Sigma t > 10^{\circ}\text{C}$), при этом в первом случае корректирующей величиной является коэффициент, отражающий насыщенность горных пород основными оксидами ($K_{гп}$), во втором – плотность населения (P_n , чел/км²):

$$\Sigma \text{ионов, мкг-экв/л} = 2.29 \Sigma t > 10^{\circ}\text{C} + 4217 K_{гп} - 2512, r=0.87, p<0.0001, \quad (2)$$

$$\text{ТР, мкг/л} = 0.02 \Sigma t > 10^{\circ}\text{C} + 0.540 P_n - 4.62, r=0.72, p<0.0001. \quad (3)$$

Данные зависимости позволяют прогнозировать основные неблагоприятные последствия потепления климата – засоление и эвтрофирование 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.

Основными источниками антропогенного поступления серы в атмосферу являются сжигание ископаемого топлива, выплавка металлов из серосодержащих руд и др., природного – вулканическая деятельность, окисление продуцированного в океане диметилсульфида. Основными источниками эмиссии NO_x являются сгорание ископаемого топлива,

производство удобрений, эвапорация из почв, растений и т.д. Глобальные оценки поступления диоксида серы и окисленного азота в атмосферу свидетельствуют о преобладании антропогенных источников над природными [Rodhe et al., 1995].

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 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%) [Hormung et al., 1990; Kuylenstierna et al., 2001].

Повышение содержаний катионов в широтном градиенте (рис. 2) связано с литологическими условиями водосборов и способностью горных пород к химическому выветриванию:

$$\Sigma_{\text{кат}} = 7.3 e^{-0.5T_{\text{В}}}, r^2 = 0.54, p < 0.001, \quad (4)$$

$$\Sigma_{\text{кат}} = 0.16 e^{0.55K_{\text{гп}}}, r^2 = 0.84, p < 0.001. \quad (5)$$

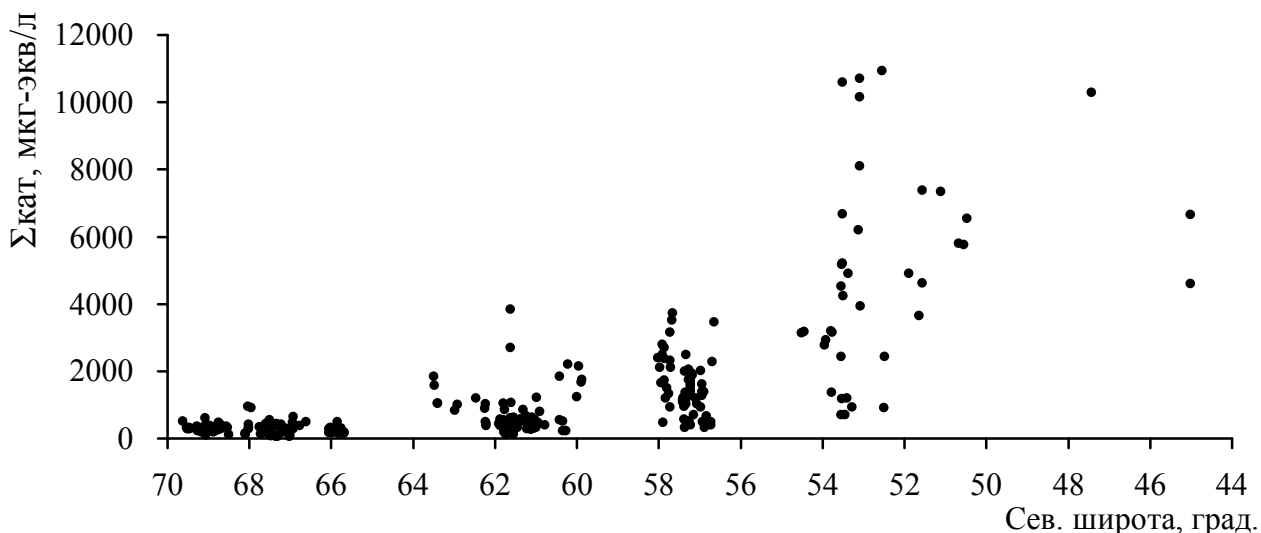


Рис. 2. Распределение суммы катионов ($\Sigma_{\text{кат}}$) в водах малых озер в широтном градиенте.

В тундре и тайге, где превалируют 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 (рис. 2). 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.

В таблице 3 представлено распределение значений pH в водах озер в зависимости от цветности вод (Цв). Большая часть озер характеризовалась реакцией водной среды близкой к нейтральной и Цв от 10 до 100°Pt-Co. В тундре и тайге доля озер с pH<6 и Цв<10°Pt-Co составила 5.8%, с Цв<30°Pt-Co

Таблица 3.
Распределение озер (%) по значениям pH и цветности вод в природно-климатических зонах Европейской части России.

pH	Цветность, °Pt-Co шкалы			
	<10	10-30	30-100	>100
Тундра и тайга				
<6	5.8	4.8	4.3	5.8
>6	3.8	25.7	46.7	3.8
Смешанные и широколиственные леса				
<6	0	7.2	6.4	5.3
>6	5.5	41.6	49.0	2.6

– 10.6%, в смешанных и широколиственных лесах частота встречаемости последних ниже и составляет 7.2% от обследованных.

Данную группу озер можно отнести к антропогенно-закисленным озерам. На заболоченных водосборах существуют кислые дистрофные озера при Цв>100°Pt-Co, в которых содержание гумусовых кислот также является важным параметром, определяющим значение pH.

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 [Nenonen, 1991; Canadian acid rains..., 1997]. Для оценки развития закисления был рассмотрен показатель соотношения молярной концентрации анионов $\text{HCO}_3^-/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$. С одной стороны этот показатель отражает увеличение нагрузки сильных кислот, 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<6 и Цв<10°Pt-Co

этот показатель, как правило, менее единицы, что подтверждает антропогенную природу закисления (табл. 4).

На основе анализа литературных данных [Brekke et al., 1987, Dillon, Molot, 1989, Kramer et. al., 1989, Reus et al., 1987, Aber et al., 1989, Jeffrey et. al., 1992, Karlsson, Ljungst rm, 1995, Моисеенко, 2003, 2005] были выделены следующие основные факторы:

1) Замещение природных слабых кислот (HCO_3^-) более сильной серной кислотой (SO_4^{2-}), вследствие выпадения на водосборы из загрязненной атмосферы и сухого поглощения SO_2 . Доля сухого поглощения серной кислоты может составлять 40-80% [Tuovinen, 1993]. При высоких объемах поступления серной кислоты на водосборы и их сухого поглощения в воде озер происходит вытеснение сульфатами более слабых кислот, что сопоставимо с элементарным процессом титрования [Reuss et al., 1987; Sullivan, 2001]. В большей части закисленных озер ($\text{Цв} < 10^\circ \text{Pt-Co}$) доминируют сульфаты (табл. 4).

Таблица 4.

Значения основных критериев химического состава вод (при значении $\text{pH} < 6$), по которым оценивается их закисление: в числителе среднее значения, в знаменателе – пределы варьирования ($\text{A}^{\text{n-}}$ – органический анион).

Цветность (°Pt-Co)	HCO_3^- ($\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$)	$\text{A}^{\text{n-}}$	SO_4^{2-}	NO_3^-
	мкг-ЭКВ/л			
Тундра и лесотундра				
Цв <10	0.4	6.8	15,1	0.07
Цв 10-100	$\frac{0.35}{0.1-0.6}$	$\frac{28.8}{19.4-38.3}$	$\frac{23.2}{13,5-33}$	$\frac{0.07}{0,07-0,14}$
Северная и средняя тайга				
Цв<10	$\frac{0.4}{0-1,7}$	$\frac{11}{3,6-25,6}$	$\frac{78}{23-230}$	$\frac{2.19}{0.07-10.6}$
Цв 10-100	$\frac{1.1}{0-3.4}$	$\frac{38.1}{15-70}$	$\frac{78}{14-166}$	$\frac{6.84}{0.07-42.0}$
Цв>100	$\frac{1.2}{0-2.3}$	$\frac{103}{77-142}$	$\frac{77}{18-174}$	$\frac{4.6}{0.14-15}$
Смешанные и широколиственные леса				
Цв 10-100	$\frac{4.7}{0.3-10.3}$	$\frac{43.0}{15-76}$	$\frac{179}{91-342}$	$\frac{17.0}{5-60}$
Цв>100	$\frac{4.6}{1.6-7.1}$	$\frac{117.0}{89-177}$	$\frac{239}{90-346}$	$\frac{12.0}{7-18}$

2) Поступление азотной кислоты с осадками или ее высвобождение из верхнего органогенного слоя почв. Нитратный анион способен поглощаться растительностью и депонироваться в составе органического вещества, а ионы водорода транспортироваться в водные системы. Если по объемам выпадения на водосборы нитраты в 2-3 раза ниже сульфатов, то их содержания в воде составляют десятые и сотые доли от содержания сульфатов (табл. 4), что свидетельствует о высокой степени утилизации данного иона в наземной и водной экосистемах. В тундре и тайге его вклад в процессы закисления минимален, составляет от суммы сильных кислот ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) долю от ничтожного (менее 1%) до 15%, в смешанных и широколиственных лесах – значительно возрастает – от 5 до 40%.

3) Вынос органических кислот (наиболее подвижной фракции гумусовых кислот) из почв и болот, расположенных на водосборе. Естественное разложение и окисление органического вещества в органогенном слое заболоченных лесных водосборов может производить H^+ [Aber et al., 1989; Brekke et al., 1987; Jeffrey et al., 1992]. Среди группы закисленных озер тайги с $\text{Cв} > 100^\circ \text{Pt-Co}$ доминирующее положение занимает органический анион (табл. 4).

4) Ионообменные преобразования морских аэрозолей на водосборах прибрежных зон в соляную кислоту. На обедненных обменными основаниями водосборах натрий удерживается, а замещенные ионы водорода экспортируются в поверхностные воды, вызывая закисление вод [Wright et al., 1988]. Сфагновый мох на водосборах прибрежных озер способен преобразовывать NaCl , поглощая Na^+ , что приводит к избыточному накоплению H^+ в органогенном слое [Brekke et al., 1987]. В исследованиях водосборы многих озер приурочены к прибрежным ландшафтам Баренцева и Белого морей и из исследованных озер в тундре и тайге у 4.3% была нарушена пропорция Na^+ и Cl^- в сторону избыточного содержания хлора, что свидетельствует о поступлении соляной кислоты, которая может оказывать дополнительное влияние на закисление вод.

В большинстве случаев механизм закисления определяется комбинацией нескольких факторов, которые взаимно могут усиливать действие друг друга.

Сочетанием первых трех механизмов определяется закисление озер смешанных и широколиственных лесов (табл. 4).

Показатель кислотонейтрализующей способности (ANC) является общепринятым критерием закисления вод [Nenonen, 1991; Brekke, Landers, 1988; Henriksen et al., 1998]. При расчете этого показателя основные ионы минерализации корректируются на устранение доли элементов, поступающих в составе морских аэрозолей (по их отношению к хлору). Он представляет собой разницу между суммой катионов и радикалами сильных кислот и отражает запас или дефицит катионов, которые поступают в водные системы вследствие их химического выветривания с водосбора и обеспечивают нейтрализацию сильных кислот, т.е. буферную способность системы [Henriksen et al., 1998]. Считается, что ANC_{limit} не должно быть менее 50 мкг-экв/л [Brekke, Landers, 1988; Nenonen, 1991]. В тундре и лесотундре обследованные озера имели ANC в пределах 0–150 мкг-экв/л, что указывает на высокую уязвимость вод данного региона к закислению (рис. 3). Для более 20% обследованных озер в этой зоне этот показатель был ниже критического (ANC_{limit}). Процент озер в тайге со значениями ANC ниже критического сопоставим с тундрой и лесотундрой, при этом здесь встречаются озера с отрицательными значениями показателя (рис. 3). В смешанных и широколиственных лесах основная часть обследованных озер имела высокие значения ANC (>350 мкг-экв/л), в небольшом проценте озер – значения были в пределах 100-200 мкг-экв/л, что указывает на то, что озера этих зон имеют высокую буферную способность.

В мировой практике широко используется концепция критических нагрузок (CL), как научно-обоснованная методология для определения допустимых воздействий кислотообразующих веществ на водосборы [Hettelingh et al., 1995; Calculation and mapping..., 1999; Henriksen et al., 1998; Moiseenko, 1996]. Метод расчета CL основан на определении изменения природного насыщения основаниями вод, т.е. снижения их буферной способности.

Наименьшей способностью противостоять кислотным выпадениям характеризуется тундра. Почти 75% исследованных здесь водосборов способны

к нейтрализации не более $50 \text{ мг-экв/м}^2\text{год}$ техногенных кислот и около 10% озер имеют отрицательные значения, что свидетельствует об отсутствии буферных свойств (рис. 3). Достаточно высокой уязвимостью характеризуются водосборы тайги: 5% озер имеют отрицательные значения, около 20% – низкие. Большая часть водосборов в смешанных и широколиственных лесах способна к нейтрализации более $200 \text{ мг-экв/м}^2\text{год}$ кислотных выпадений, что свидетельствует об устойчивости их водных систем к кислотным нагрузкам (рис. 3).

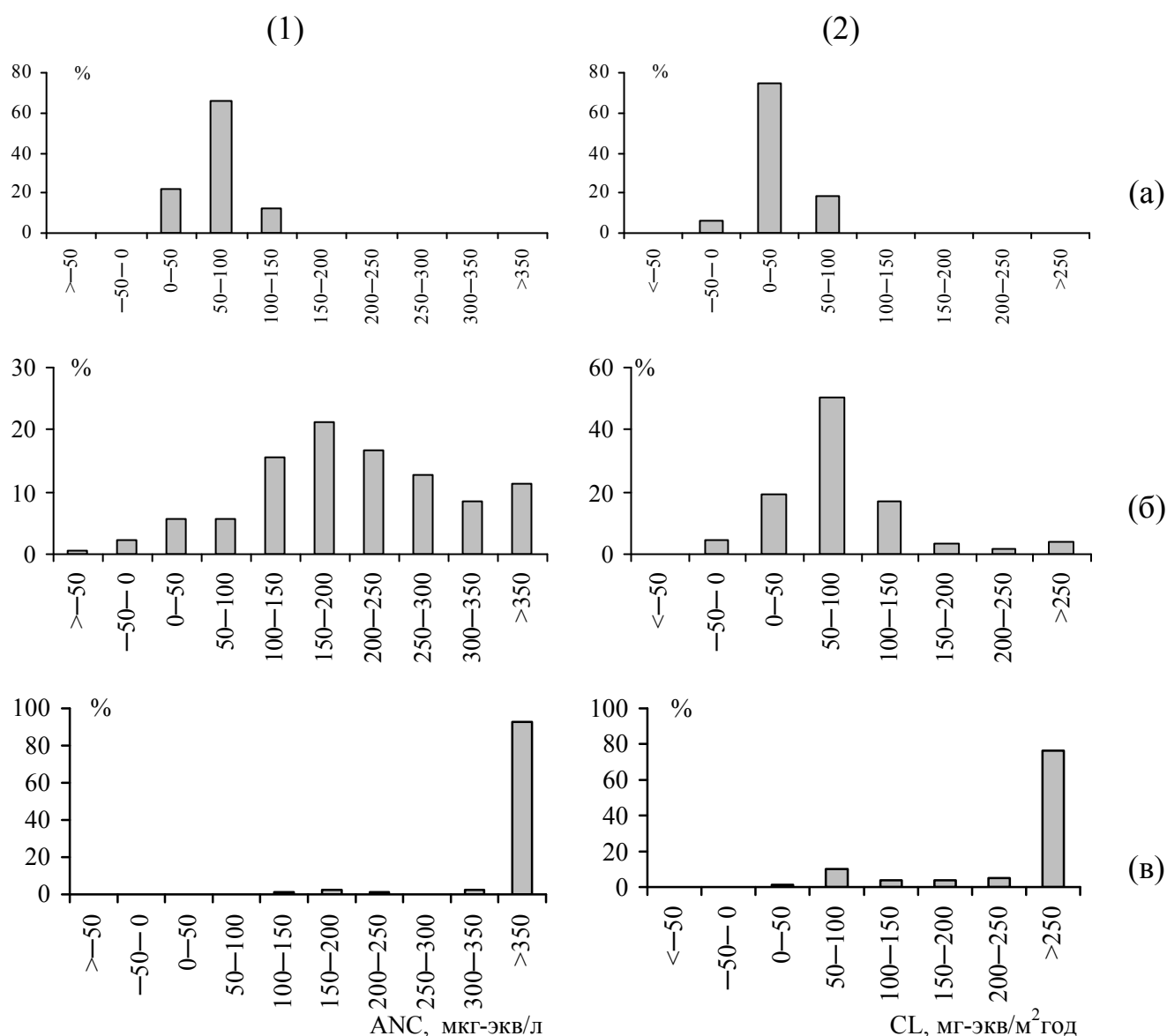


Рис. 3. Распределение озер (%) в природно-климатических зонах (а – тундра и лесотундра, б – северная и средняя тайга, в – смешанные и широколиственные леса) по значениям кислотонейтрализующей способности вод (1 – ANC, мкг-экв/л) и значениям критических нагрузок (2 – CL, мг-экв/м²год) выпадений кислотообразующих веществ.

Показатель превышения критических нагрузок (CL_{ex}) является интегральным показателем, 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.

Превышение критической нагрузки рассчитывается как разница между объемом выпадения техногенных сульфатов и значениями критических нагрузок для данного водосбора. В тундре процент озер, которые имеют потенциал к закислению, максимален – почти 60%. В тайге превышения CL характерны только для 10%. В зонах смешанных и широколиственных лесов таковые водосборы не обнаружены (рис. 4).

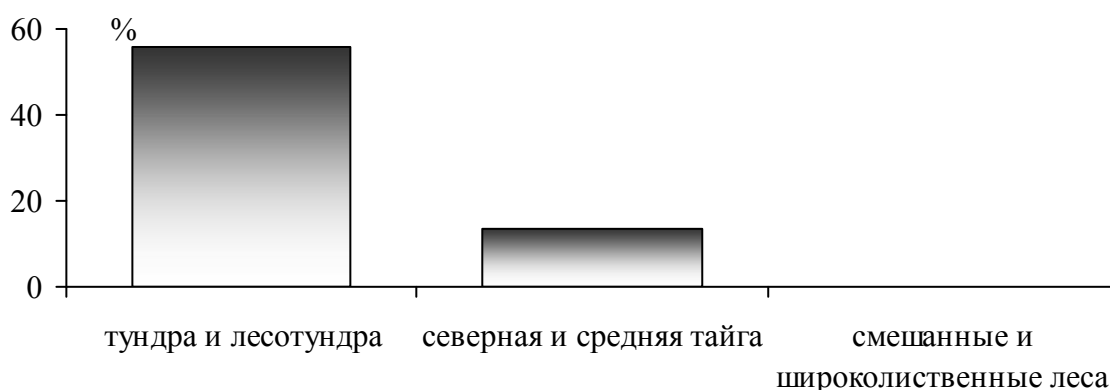


Рис. 4. Количество озер (%) в природно-климатических зонах, для которых превышены критические нагрузки.

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).

Природные циклы элементов претерпели существенные изменения вследствие человеческой деятельности. По оценкам в [Lerman et al., 2004], начиная с 1700-х гг., глобальные изменения количеств включенных в оборот

углерода, азота, фосфора соответственно составили 280, 1.27, -10^9 т вследствие эмиссии; 200, 6.3, $2.26 \cdot 10^9$ т – изменения землепользования; -2.2 , $0.56 \cdot 10^9$ т – применения удобрений; 9.3, 1.9, $0.26 \cdot 10^9$ т – сточных вод; а для фосфора – $0.03 \cdot 10^9$ т – вследствие использования моющих средств. По данным оценкам, в первую очередь изменение землепользования приводят к значительному увеличению их стока из почвенных горизонтов в водоемы, а уж потом – применение удобрений.

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. Для углерода и азота более важным источником является атмосфера, из которой углерод ассимилируется наземной растительностью в процессе фотосинтеза, а азот фиксируется свободными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями, а в водоемах сине-зелеными водорослями. Немало важным является поступление элементов с атмосферными осадками. По оценкам [Китаев, 1999] 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 фосфора в атмосферных осадках больше, чем в воде озер (NH_4^+ 380 и 45, NO_3^- 57 и 39, PO_4^{3-} 9 и 3 мкг/л соответственно в осадках и воде), также на водосборной площади удерживаются и другие биогенные элементы. Сухие выпадения фосфора – важный источник в водных экосистемах, доля которого в общем поступлении фосфора из атмосферы может возрасти до 80% при уменьшении среднегодового количества осадков менее 500 мм/год [Савенко, Савенко, 2007].

Для характеристики трофического статуса озер по содержанию фосфора и азота предлагается большое количество классификаций, широко представлены литературные источники в [Китаев, 2007]. Оценка трофического статуса основана на содержании общего фосфора (TP) в осенний период исходя из предложенной в [Vollenweider, 1979] классификации: $\text{TP} < 10$ мкг/л –

олиготрофные (О), ТР 10-35 мкг/л – мезотрофные (М), ТР 35-100 мкг/л – эвтрофные (Э), ТР >100 мкг/л – гипертрофные (ГЭ), которая согласуется с международной классификацией [OECD, 1982]. Распределение количества озер по трофическому статусу таково: в тундре – 71% олиготрофных и 29% мезотрофных озер; в тайге – 48% олиготрофных, 36% мезотрофных, 13% эвтрофных и 2% гипертрофных озер; в смешанных и широколиственных лесах – 6% олиготрофных, 61% мезотрофных, 29% эвтрофных и 4% гипертрофных озер; в лесостепях и степях – 44% мезотрофных, 33% эвтрофных и 23% гипертрофных озер. Таким образом, в тундре и тайге преобладающий тип озер – олиготрофный, в смешанных и широколиственных лесах – мезотрофный, а в лесостепях и степях – эвтрофный и гиперэвтрофный.

Для выявления зональной специфики условий роста трофии озер использован аппарат дискриминантного анализа в пошаговой модификации, результаты приведены в таблице 5. В тундре и лесотундре и в озерной и в наземной экосистемах идет конкуренция за питательные вещества. Индикатором их поступления служит электропроводность (χ), возрастающая при сочетании морфометрических параметров: усиление расчлененности водосбора при увеличении высоты над уровнем моря (Н) и снижении и площади водосбора (Fв) и площади озера (Fo), а также с ростом залесенности водосбора (Кл). При крайне низких концентрациях биогенных веществ в воде озер антропогенное воздействие (Пн – плотность населения, NO₃dep – выпадение окисленного азота) стимулирует рост их трофности. Si отражает изъятие этого элемента 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°C ($\Sigma t > 10^\circ\text{C}$) с севера на юг способствует усилению биологической продуктивности и индикаторами поступления биогенных веществ уже служат щелочность (Alk) и кальций, а активизации миграции питательных веществ – Fe, контролирующую роль их поступления выполняет удельный водосбор (ϕ). 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, но в 2 раза больше кремния и на порядок железа [Пристова, 2008].

Таблица 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_4^{3-}	-	10.50	7.23	49.9
Popr	27.16	63.21	54.40	8.8
NH_4^+	2.25	18.11	-	3.3
NO_3^-	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
$\Sigma t > 10^\circ\text{C}$	-	3.26	7.81	-
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_3dep	5.32	-	4.01	6.7
NH_4dep	-	4.57	-	13.7

В смешанных и широколиственных лесах благоприятным фактором для роста продуктивности озер также является $\Sigma t > 10^\circ\text{C}$, 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 [Базилевич, Титлянова, 2008]. Также возврат биогенных элементов усиливается с гумификацией почв, индикатором которой служит цветность вод (Цв), а соответственно индикаторами возврата – Fe и Mn.

В наземных экосистемах травяного сообщества лесостепей и степей процессы потребления и возврата элементов очень интенсивны [Базилевич, Титлянова, 2008]. 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 (задерживается в виде гуматов в почвенном покрове), а Mn и частично Si (вследствие распространенности злаков на водосборах). В лесостепях и степях ведущую роль в росте трофности играет антропогенное воздействие, где естественные биологические циклы биогенных веществ наиболее изменены в агрогеохимические.

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. [Одум, 1986].

Потребность фитопланктона в различных элементах питания к сожалению недостаточно изучена, максимальный интерес к данному вопросу был в 40-80 годах прошлого столетия, наиболее полный обзор этих работ представлен в [Михеева, 1983]. 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 [Hutchinson, 1967]. 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. [Klapper, 1991] при содержании Si ниже 0.5 мг/л исчезали *Asterionella formosa*, а ниже 0.1 мг/л – диатомовые не наблюдались. Более дискуссионным является вопрос о граничных концентрациях фосфора и азота. И.А. Киселев [цит. по Михеева, 1983] пришел к выводу, что лимитирующие дозы фосфора, ниже которых размножение прекращается, у некоторых диатомовых равны 0.05-0.06 мкг/10⁶ клеток. 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 6 представлено процентное распределение озер в различных зонах по степени лимитирования. 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 фосфору 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

Таблица 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 ₄ ³⁻		N		Si		NO ₃ ⁻ /PO ₄ ³⁻		TN/TP		
			<10 мкг/л	<1 мкг/л	<300 мкг/л (по сумме NH ₄ ⁺ и NO ₃ ⁻)	<7 мкг/л (по NO ₃ ⁻)	<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 широколи- ственные 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 PO₄³⁻ равной нулю.

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 [Tilman et al, 1982, Smith, 1983]. Так дефицитность или исчерпанность Р 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 (табл. 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 [Smith, 1982]. Тогда в исследованных озерах по всем регионам лимитирует азот (табл. 6). В [Phillips et al., 2008] нашли более низкие значения TN/TP в гумозных и полигумозных водах озер, тогда как в [Nürnberg, Shaw, 1999] не обнаружили очевидных различий. Как видно из табл. 6 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 (TOC/TP), чем отношение общего азота к общему фосфору (TN/TP). Олиготрофным озерам характерно $\text{TOC/TP} > 600$, мезотрофным – 300-600, эвтрофным – 150-300 и гипертрофным – < 150 (рис. 5а). К тому же на значение TN/TP может сильно влиять соотношение аллохтонного и автохтонного органического вещества, характеризуемого $\text{TOC/N}_{\text{орг}}$. Хотя на

разных трофических уровнях оно может варьировать, но аллохтонное органическое вещество преобладает в олиготрофных озерах, тогда как в эвтрофных и гипертрофных – автохтонное органическое вещество, обогащенное азотом (рис. 5б).

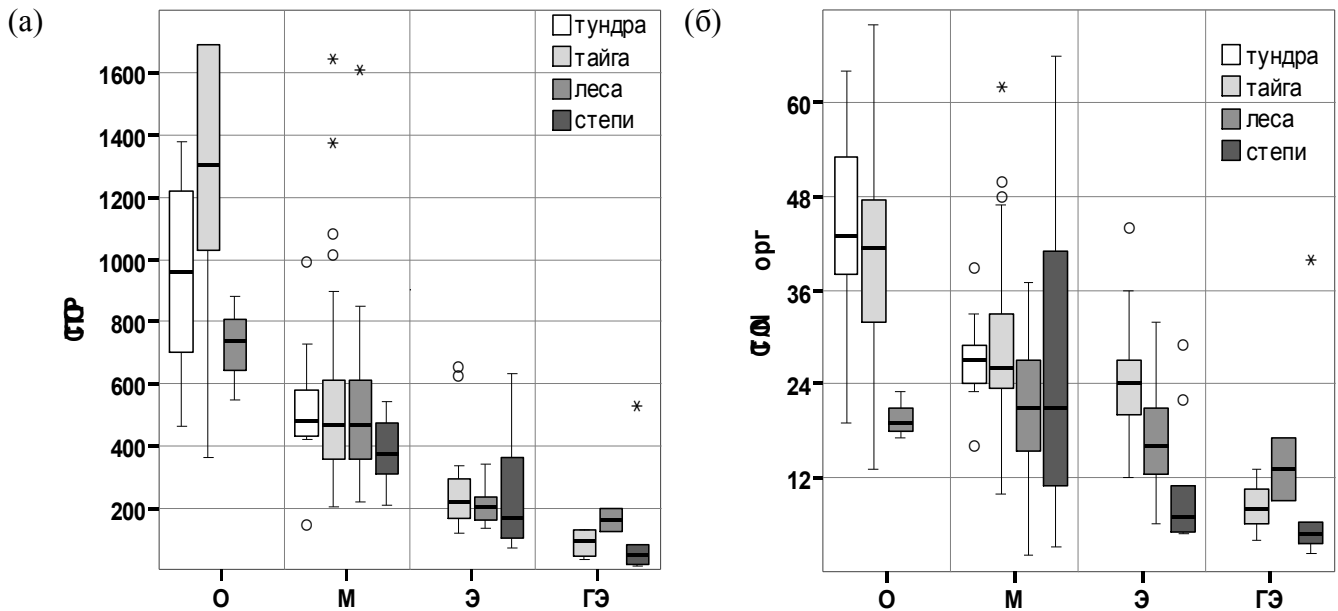


Рис. 5. Распределение различных показателей в зависимости от трофического статуса (О – олиготрофные, М – мезотрофные, Э – эвтрофные, ГЭ – гипертрофные) в различных природных зонах (тундра – лесотундра и тундра, тайга – северная и средняя тайга, леса – смешанные и широколиственные леса, степи – лесостепи и степи).

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.

Рассеивание элементов в окружающей среде происходит в результате как природных, так и антропогенно-обусловленных процессов. К последним относятся: промышленное производство, добыча полезных ископаемых, сжигание различного вида топлив. В результате человеческой деятельности

объемы поступления металлов в водные объекты за счет антропогенных источников становятся сопоставимыми с таковыми за счет природных (табл. 7).

Впервые понятие технофильности химических элементов было введено А.И. Перельманом [Перельман, 1972]. Этот показатель представляет собой отношение средней добычи элемента к кларку литосферы и характеризует

Таблица 7.
Поступление химических элементов (тыс. т./год) в окружающую среду за счет природных процессов и антропогенное поступление по оценкам различных авторов.

Элемент	Поступление за счет химического выветривания	Антропогенное поступление
Cr	60 ³⁾	54-130 ³⁾
Ni	300 ¹⁾	47 ²⁾ ; 43-98 ³⁾
Cu	375 ¹⁾	56 ²⁾ ; 56-263 ³⁾
Zn	370 ¹⁾	314 ²⁾ ; 315-840 ³⁾
Cd	4.65 ³⁾	7-11 ³⁾
Pb	180 ¹⁾ ;	449 ²⁾ ; 360-440 ³⁾
Hg	3 ⁴⁾	5-10 ³⁾

1) – [Bryan, 1976], 2) – [Мур, Рамамурти, 1987], 3) – [Веницианов, Лепихин, 2002], 4) – [Heath, 2002].

значений: Cd – 1.5×10^{10} , Pb – 2.4×10^9 , Cu – 3.3×10^9 , Ni – 2.7×10^8 , Zn – 1.4×10^9 . За последние 30 лет этот показатель 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. 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.

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 магматических горных пород А.П. Виноградовым [Виноградов, 1962]; для осадочных пород К.К. Turekian, К.Н. Wedepohl [Turekian, Wedepohl, 1961]. В таблице 8 представлены полученные значения

степень использования химических элементов из Земной коры. Рассчитанные значения технофильности элементов для периода 2007-2010 гг [Минеральные ресурсы, 2007-2010] сопоставлялись с данными А.И. Перельмана с уточнениями Н.Ф. Глазовского [Глазовский, 1982].

В последние годы технофильность многих металлов достигла высоких

Таблица 8.

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	Тундра и лесотундра, северная и средняя тайга				Смешанные и широколиственные леса			Лесостепи и степи		
	основные (базальты, габбро и др.)	средние (диориты, сиениты)	кислые (граниты, гранодиориты)	гнейсово- сланцевые породы	глинистые	карбонатные	песчаные	глинистые	карбонат- ные	песчаные
Li 10 ⁻³	2.10	4.04	1.71	-	1.61	0.83	2.05	3.09	0.73	6.04
Rb 10 ⁻²	6.00	7.53	7.04	-	3.47	1.82	6.00	0.43	0.77	5.54
Cs 10 ⁻⁴	396	51.6	523	-	0.08	0.13	0.57	0.02	0.05	0
Cu 10 ⁻³	3.50	3.01	3.42	3.44	1.37	3.43	1.72	0.69	0.72	0.35
Ag 10 ⁻⁶	200	0	484	-	26.2	17.3	78.3	0	3.2	0
Be 10 ⁻⁴	0.28	0.45	0.42	-	0.08	0.44	1.39	0.03	0.05	0.09
Sr 10 ⁻²	12.4	18.8	7.1	12.5	12.9	3.7	8.8	4.9	4.3	9.1
Ba 10 ⁻²	4.2	2.7	3.0	-	2.0	2.0	3.9	0.5	1.4	2.3
Zn 10 ⁻³	4.33	5.51	11.95	4.21	3.21	10.1	29.2	0.93	3.15	5.89
Cd 10 ⁻⁶	232	197	344	197	146	89.5	62.1	0	129.6	76.4
Sc 10 ⁻³	3.66	6.89	2.13	-	0.94	0.69	3.90	1.18	0.25	0.50
Y 10 ⁻³	0.36	0.52	0.31	-	0.02	0.05	0.02	0	0.008	0.01
La 10 ⁻³	2.77	9.79	2.22	-	0.03	0.12	0.51	0	0.03	0.02
Ce 10 ⁻³	1.85	1.94	2.91	-	0.03	0.20	0.69	0	0.04	0.03
Pr 10 ⁻⁴	2.21	2.95	2.91	-	0.03	0.19	1.12	0	0.05	0
Nd 10 ⁻³	0.636	0.907	0.824	-	0.022	0.066	0.050	0	0.005	0
Gd 10 ⁻⁴	1.60	3.17	1.28	-	0	0	0.15	0	0.02	0
U 10 ⁻⁴	3.03	1.36	1.11	-	1.28	0.64	0	0.11	0.44	0.46
B 10 ⁻³	1.58	1.56	0.42	-	7.63	6.89	13.17	34.34	6.38	5.70
Al 10 ⁰	0.238	0.546	0.354	0.334	0.081	0.109	0.153	0	0.018	0.008
Ti 10 ⁰	0.010	0.005	0.012	-	0.002	0.002	0.004	0.0004	0.0007	0.0007
Zr 10 ⁻²	0.106	0.240	0.105	-	0.002	0.003	0.001	0	0.0006	0
Sn 10 ⁻⁴	6.07	3.63	6.90	-	0.82	0.36	0	0	0.54	0
Pb 10 ⁻⁴	0.24	0	0.36	0.03	0.49	0.44	3.29	0	0.49	0
V 10 ⁻⁴	1.88	0.50	2.27	-	0.47	0.77	1.62	0.79	0.39	0.57
As 10 ⁻⁴	11.5	25.7	16.1	22.0	10.9	5.92	10.5	5.76	4.60	8.54
Sb 10 ⁻⁵	32.5	36.3	25.4	-	10.2	8.15	19.5	1.09	4.37	10.4
Bi 10 ⁻⁶	47.1	0	146.3	-	3.8	0	0	0	1.2	0
Cr 10 ⁻³	0.85	1.41	0.95	0.92	0.49	2.15	8.05	1.96	0.69	1.10
Mo 10 ⁻⁴	9.46	15.4	7.75	-	3.07	1.61	54.6	0	90.1	4.51
W 10 ⁻⁴	1.18	0	1.27	-	0.06	0.04	0	0	0.06	0
Se 10 ⁻⁶	1397	861	1284	-	422	102	621	156	130	342
Mn 10 ⁰	0.028	0.060	0.076	0.058	0.046	0.021	0.030	0.001	0.002	0.002
Re 10 ⁻⁸	1536	226	1332	-	7862	40763	3660	30690	4064	1880
Br 10 ⁻⁴	336	231	131	-	25	12	0	150	103	80
I 10 ⁻⁵	3489	1473	1438	-	1397	1605	4512	1957	9801	7224
Fe 10 ⁰	0.54	1.22	1.38	1.02	0.33	0.15	0.43	0	0.02	0
Co 10 ⁻³	0.25	0.06	0.18	0.03	0.09	0.23	0.49	0.02	0.06	0.04
Ni 10 ⁻³	4.96	2.89	2.72	3.66	13.3	2.92	0	2.72	1.20	6.23

групп озер в различных природных зонах в зависимости от типа горных пород, слагающих их водосборы. 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), а также Th и Nb, концентрации которых не превышали 0.03 мкг/л, Ga – 0.07 мкг/л.

Основные породы содержат максимальные количества многих элементов, таких как Fe, Mn, Al, Co, Zn, Cu, V, Ti и Cr. Воды озер, сформированные 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 характерна слабокислая среда ($pH \sim 6.3$), многие водосборы заболоченны. 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 цветности 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 ($r = 0.95$, $p < 0.005$).

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 лесов).

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 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 [Перельман, 1982] 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). Он был определен А.И. Перельманом [Перельман, 1982] для океанических вод и подземных вод зоны гипергенеза. В сопоставлении в таблице 9 представлены рассчитанные значения коэффициентов миграции химических элементов как для озер выделенных регионов (природных зон), так и для всей Европейской части России

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

Таблица 9.

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		
		[Перельман, 1982]					
Очень сильная	> 100	C, Cl, U, J, Se , <i>Cs</i> , Re	Re , Cl, C, J	Cl, Re , J, Na, S, Mo ,	Re , Cl, C, J, S, Br	S, Cl, B, Br, J	Cl, Br, S,
Сильная	1 - 100	Br, Bi , N, S, Ag , Cd , Ni, Na, Rb, Mo , Sb , As , Sc, Ca, Mg, Sn, Sr, V, Ce, B, K, Li	S, Mo , Se , Na, Rb, Ag , Sc, Ca, Ba, Cd , Sb , As , Sr, Co, N, Mn, B, Mg, Br, Zn, Cu, K, Ni, Bi , Li	Br, C, Se , Cd , Sr, Rb, Ni, B, Ba, K, Mg, As , Sb , Co, Sc, Ca, N, Li, U, Zn, Cu, Mn	Se , N, Cd , B, <i>Cs</i> ?, Bi , Na, Ag , Mo , As , Ca, Mg, Sr, Sb , 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	Bi , Sn, Ag , 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

миграции элементов для выделенных регионов (природных зон) и вод Европейской территории России (ЕТР) 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 лесах вследствие распространения там наибольших площадей заболоченных территорий, а Mn – в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях за счет усиления его биогенной миграции (табл. 9). 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 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 9 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. «Восстановление» химического состава вод озер после снижения антропогенной нагрузки идет с запаздыванием и деформациями их состава вследствие климатических изменений.

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. Долговременные ряды наблюдений с каждым годом приобретают все большую значимость для оценки происходящих изменений качества водных ресурсов.

Работы по изучению пространственно-временных изменений химического состава вод были основаны на Кольском Севере в 1990 г. в соответствии с международной системой обследования озер “Survey lakes, продолжены в 1995, 2000 и 2005 гг. За 15-летний период наблюдений были сформированы базы данных для ~100 озер, расположенных в западной части Кольского региона.

На Кольском Севере в последние десятилетия значительно сократились выбросы сульфатов, никеля и меди (рис. 6). Резкое сокращение выбросов произошло к 1990 г. вследствие экономического кризиса, в дальнейшем – внедрения природоохранных технологий улавливания отходящих газов.

Это привело к снижению содержаний сульфатов, никеля и меди в водах озер, особенно значительно с 1990 г. к 1995 г. ~ в 2 раза в зоне воздействия (<80 км от комбинатов) (табл. 10), а на региональном уровне (в зоне >80 км от комбинатов) концентрации снизились до фоновых значений – 42 мкг-экв/л, 0.9 и 0.8 мкг/л по сульфатам, никелю и меди соответственно, определенных в [Моисеенко и др., 1996].

Снижение содержания основных катионов в воде озер в период снижения антропогенных нагрузок зафиксировано в Европе и Северной Америке [Stoddard *et al.*, 1999; Skjelkvale *et al.*, 2001; The 12 year report..., 2000]. 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. (табл. 10), что может

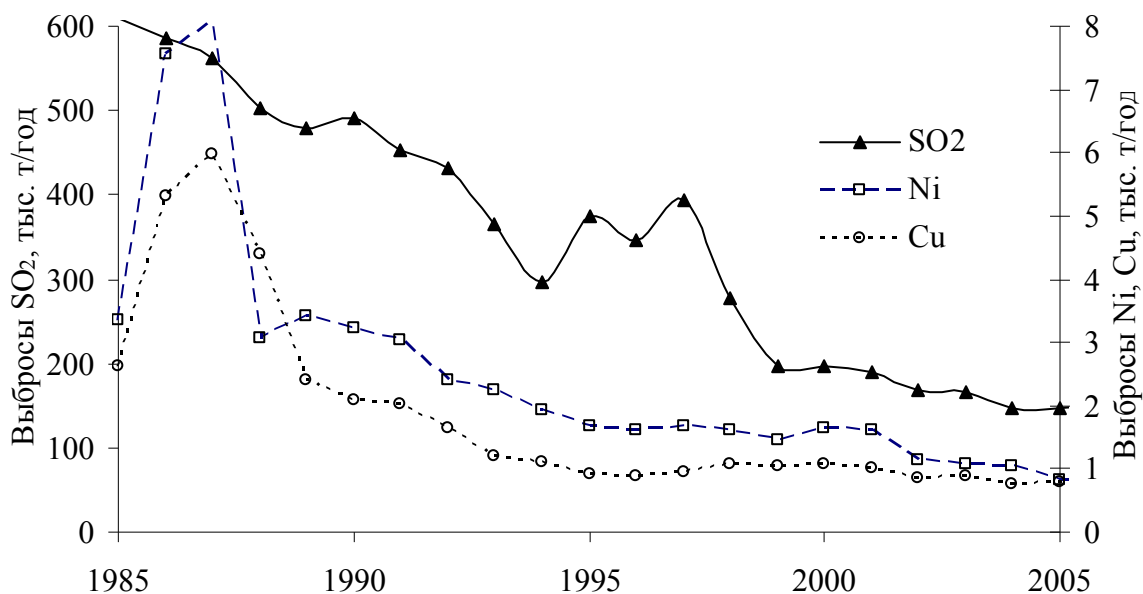


Рисунок 6. Снижение выбросов диоксида серы, никеля и меди комбинатами концерна «Никель» на Кольском Севере.

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). Продолжающееся снижение содержаний основных катионов в воде озер в зоне воздействия комбинатов в 1995 и 2000 гг. 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. 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 (табл. 10), 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

Таблица 10.

Динамика показателей химического состава вод озер Кольского Севера по годам.

Годы		Ni	Cu	SO ₄ ²⁻	Σ кат	ANC	CL	Alk	A ⁿ⁻	pH	Цв	Al	Fe	Mn
		мкг/л		мкг-экв/л			мг-экв/м ² год	мкг-экв/л			°Pt-Co	мкг/л		
<80 км от комбинатов														
1990	медиана	11,0	4,1	150	329	96	59	128	7,8	6,76	33	40	64	2,1
	мин.	0,0	0,0	55	199	-35	0	70	1,0	6,39	22	6	23	0,5
	макс.	64,9	29,0	750	1265	402	966	366	18,9	7,29	58	72	77	7,0
1995	медиана	5,5	2,7	91	308	151	83	117	21,3	6,70	54	24	80	4,0
	мин.	0,1	0,6	31	121	24	0	0	4,6	4,56	14	4	16	0,7
	макс.	98,0	14,1	371	1062	647	339	639	70,4	7,30	185	165	800	35,0
2000	медиана	3,1	1,9	76	267	130	75	126	21,0	6,84	26	35	60	2,4
	мин.	0,0	0,4	21	110	15	6	0	5,5	4,77	6	15	10	0,6
	макс.	96,0	12,0	369	1005	681	335	694	70,4	7,34	102	186	340	13,5
2005	медиана	4,5	2,9	68	284	134	71	116	22,8	6,55	26	38	104	6,5
	мин.	0,7	0,7	27	96	0	-12	0	3,6	4,49	0	10	22	1,2
	макс.	110	10,0	350	918	641	308	636	77,1	6,94	98	346	293	44,4
>80 км от комбинатов														
1990	медиана	1,6	2,5	75	276	85	44	110	16,1	6,67	44	49	51	2,5
	мин.	0,0	1,0	29	137	-57	-7	0	4,3	4,32	0	9	17	0,5
	макс.	11,3	9,0	254	513	421	189	435	53,2	7,27	168	149	150	39,0
1995	медиана	0,5	0,5	54	281	148	63	119	22,1	6,67	42	38	37	2,0
	мин.	0,1	0,1	17	57	-21	-17	0	3,3	4,64	1	3	4	0,2
	макс.	4,3	2,5	121	717	549	244	503	67,4	7,59	165	215	650	36,0
2000	медиана	0,5	0,6	49	259	134	62	112	22,9	6,79	24	45	44	2,3
	мин.	0,0	0,2	13	49	-14	-13	0	1,0	4,85	0	4	3	0,2
	макс.	2,8	1,7	83	646	526	281	538	67,0	7,45	105	1010	1450	37,8
2005	медиана	0,9	0,7	43	280	128	57	102	27,3	6,41	27	60	79	3,5
	мин.	0,2	0,3	15	53	-11	-14	0	3,6	4,78	0	10	5	0,6
	макс.	4,4	2,7	86	953	842	253	839	88,9	7,12	125	808	3160	93,2

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 [Stoddard *et al.*, 1999]. В большинстве озер отмечается тенденция снижения pH вод, а также увеличение содержания органического аниона 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 (табл. 10). В условиях повышения выноса органического вещества в воды озер отмечается и нарастание содержания Cu, Al, Fe и Mn как следствие вовлечения их в транспортные потоки с водосбора.

Установленным фактом является глобальное повышение температуры, наблюдаемое в последние десятилетия [Climate warming, 2007]. За последнее тридцатилетие отмечается рост положительных аномалий температур на 0,5°C как по земному шару, так и для северного полушария в частности [Brohan *et al.*, 2006]. За период 1976-2006 гг. среднее потепление по России достигло 1,33°C [Оценочный доклад..., 2008].

Влияние потепления климата проявляется, во-первых, в увеличении органических кислот, причем легкоминерализуемой его фракции при снижении цветности вод (табл. 10). Феномен увеличения содержания органического вещества в водных системах, отдаленных от центров сельского хозяйствования, в последние десятилетия подтверждается многочисленными работами [Gaskina, Moiseenko, 2006; Monteith *et al.*, 2007; Skjelkvale *et al.*, 2001;]. 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 [Arctic..., 1997], поскольку воды арктического бассейна являются в основном олиготрофными. Вместе с тем, за последние 15 лет произошло увеличение содержаний фосфора

(по данным для 100 озер на Кольском Севере), в зоне тундры и лесотундры более чем в 3 раза, в зоне тайги – в 1.5 раза, 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 (рис. 7).

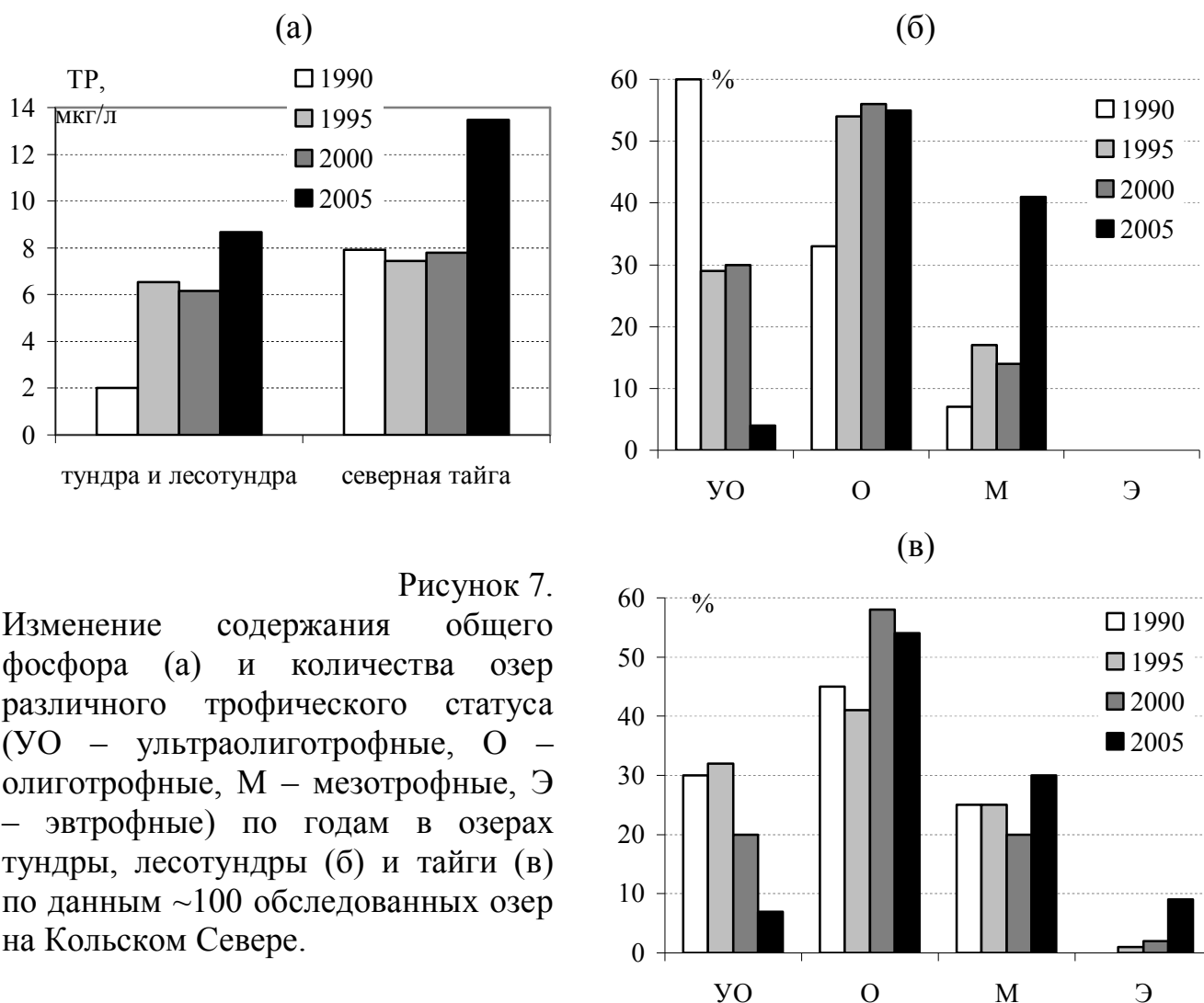


Рисунок 7.

Изменение содержания общего фосфора (а) и количества озер различного трофического статуса (УО – ультраолиготрофные, О – олиготрофные, М – мезотрофные, Э – эвтрофные) по годам в озерах тундры, лесотундры (б) и тайги (в) по данным ~100 обследованных озер на Кольском Севере.

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 аazonальные 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 Br 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

Проведенные исследования дают основу для определения условно-фоновых значений химического состава вод и соответственно прогноза возможных изменений их качества при различных вариациях климата и глобальных изменений окружающей среды. Полученные новые результаты и знания в широтной зональности необходимы для инженерно-экологических изысканий при проектировании новых производств на территории Европейской части России, что имеет большое значение для развития производительных сил России.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах перечня ВАК

1. Моисеенко, Т.И. Факторы формирования химического состава вод малых озер / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.** // Доклады Академии наук. 2005. – Т 401. – № 6. – С. 802-807.
2. Моисеенко, Т.И. Микроэлементы в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.** // Доклады Академии наук. – 2005. – Т 405. – № 3. – С. 395-400.
3. Моисеенко, Т.И. Зональные особенности формирования химического состава вод малых озер на территории Европейской части России / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.**, Кудрявцева Л.П., Былиняк Ю.А., Сандимиров С.С. // Водные ресурсы. – 2006. – Т 33. – № 2. – С. 163-180.
4. Moiseenko, T.I. Ecosystem and human health assessment to define environmental management strategies: The case of long-term human impacts on an Arctic lake // Moiseenko T.I., Voinov A.A., Megorsky V.V., **Gashkina N.A.**, Kudriavtseva L. P., Vandish O.I., Sharov, A.N., Sharova Y.N., Koroleva I.N. // Science of the Total Environment. – 2006. – V 369. – P. 1-20.
5. Моисеенко, Т.И. Распределение микроэлементов в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.** // Водные ресурсы. – 2007. – Т 34. – № 4. – С. 454-468.
6. Moiseenko, T.I. Long-term modification of Arctic lake ecosystem: Reference condition, degradation under toxic impacts and recovery (case study Imandra Lakes, Russia) / Moiseenko T.I., Sharov A.N., Vandish O.I., Kudryavtseva L.P., **Gashkina N.A.**, Rose C. // Limnologica. – 2009. – V. 39. – P. 1-13.
7. Моисеенко, Т.И. Антропогенная трансформация арктической экосистемы озера Имандра: тенденции к восстановлению после длительного периода загрязнения / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.**, Шаров А.Н., Вандыш О.И., Кудрявцева Л.П. // Водные ресурсы. – 2009. – Т 36. – № 3. – С. 312-325.
8. Моисеенко, Т.И. Влияние загрязнения вод на здоровье населения индустриального региона севера / Моисеенко Т.И., Мегорский В.В., **Гашкина Н.А.**, Кудрявцева Л.П. // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37. – № 2. – С 194-203.

9. **Гашкина, Н.А.** Лимитирование трофности малых озер по основным биогенным элементам / **Гашкина Н.А.**, Моисеенко Т.И. // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 435. – № 3. – С. 394–398.

10. Моисеенко, Т.И. Зональные особенности закисления озер / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.** // Водные ресурсы. – 2011. – Т.38. – № 1. – С. 39-56.

11. **Гашкина, Н.А.** Зональные особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах / **Гашкина Н.А.** // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38. – № 3. – С. 325-345.

12. Моисеенко, Т.И. Метод расчета критических нагрузок выпадения кислот на водосборы / Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., **Гашкина Н.А.**, Кремлева Т.А., Пологрудова О.А. // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 5. – С. 20-29.

13. Моисеенко, Т.И. Прогноз возможного потепления климата на химический состав вод суши / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.**, Хорошавин В.Ю. // Доклады академии наук. 2011. – Т. 441. – № 5. – С. 666-669.

14. Моисеенко, Т.И. Формы нахождения металлов в природные водах и их комплексообразование с гумусовыми веществами / Моисеенко Т.И., Дину М.И., **Гашкина Н.А.**, Кремлева Т.А. // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 442. – № 5. – С. 691-695.

15. Моисеенко, Т.И. Палеоэкологические исследования горных озер / Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., **Гашкина Н.А.**, Шевченко А.В., Хорошавин В.Ю., Разумовский В.Л., Машуков А.С. // Водные ресурсы. – 2012. – Т. 39. – № 5. – С. 543-557.

16. **Гашкина, Н.А.** Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах и лимитирование их трофности на европейской территории России и Западной Сибири / **Гашкина Н.А.**, Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А. // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 12. – С. 17-26.

17. Моисеенко, Т.И. Формы нахождения металлов в природные водах в зависимости от их химического состава / Моисеенко Т.И., Дину М.И., **Гашкина Н.А.**, Кремлева Т.А. // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40. – № 4. – С. 375-385.

18. Moiseenko, T.I. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: effects of air pollution and climate change / Moiseenko T.I., Skjelkvåle B.L. **Gashkina N.A.**, Shalabodov A.D., Khoroshavin V.Yu. // Applied Geochemistry. – 2013. – V. 28. – P. 69-79.

19. Moiseenko, T.I. Aquatic geochemistry of small lakes: effects of environment changes / Moiseenko T.I., **Gashkina N.A.**, Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Yu. // Geochemistry International. – 2013. – V. 51. – № 13. – P. 1031-1148.

Монографии и главы в коллективных монографиях

20. Моисеенко, Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., **Гашкина Н.А.** – М.: Наука, 2006. – 261 с.

21. Моисеенко, Т.И. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.** – М.: Наука, 2010. – 268 с.

22. Skjelkvåle, B.L. Evidence from water quality monitoring / Skjelkvåle B.L., Aherne J., Forsius M., **Gashkina N.A.**, Hettelingh J.-P., Jeffries D., Mannio J., Moiseenko T., Posch M., Vuorenmaa J., Wilander A. – AMAP Assessment 2006: Acidifying Pollutants, Arctic Haze, and Acidification in the Arctic – Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 2006. – Chapter 6.1. – P. 64-74.

23. Moiseenko, T.I. Water Quality Impacts on Human Population Health in Mining-and-metallurgical Industry Regions, Russia / Moiseenko T.I., **Gashkina N.A.**, Megorskii V.V., Kudryavtseva L.P., Kurov D.N., Sokolkova S.V. – Water Quality: Indicators, Human Impact and Environmental Health – Nova Science Publishers, 2013. – Chapter 10. – P. 259-272.

Статьи в сборниках

24. Moiseenko, T. Assessment of water acidification in European part of Russia: variations along a north-south transect / Moiseenko T., **Gashkina N.**, Kudryavtseva L. // ICP-Water Report

71/2003: Proceedings of the 18th meeting of the ICP Waters Programme Task Force in Moscow, October 7-9, 2002. NIVA, Oslo, March 2003. – P. 5-13.

25. Moiseenko, T.I. Bioindicators assessment for water quality and ecological health level of water reservoirs / Moiseenko T.I., Wu M.-C., **Gashkina N.A.**, Sharova Y.N. // Taiwan-Russia Bilateral Symposium on Water and Environmental Technology, 2005 October 3-4, Taipei, Taiwan. 2005. – P. 21-32.

26. Moiseenko, T. Long-term trends in water chemistry of Kola North lakes / Moiseenko T., **Gashkina N.** // ICP-Water Report 84/2006: Proceedings of the 21th meeting of the ICP Waters Programme Task Force in Tallinn, Estonia, October 17-19, 2005. NIVA, Oslo, April 2006. – P. 25-29.

27. **Gashkina, N.** Temporal and spatial assessment of water quality around copper-nickel smelters on Kola Peninsula / **Gashkina N.**, Moiseenko T. // 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.

28. Моисеенко, Т.И. Сукцессия экосистемы озера Имандра под воздействием антропогенных нагрузок и тенденции к восстановлению / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.**, Шаров А.Н., Вандыш О.И., Кудрявцева Л.П. // Материалы юбилейной сессии ИВП КНЦ РАН. Изд. Карельского научного центра РАН, 2006. – С. 154-178.

29. Moiseenko, T.I. Assessment of water quality and fish health of Tseng-Wen reservoir / Moiseenko T.I., Wu M.-C., **Gashkina N.A.**, Sharova Y.N. // Taiwan-Russia Bilateral Symposium on Water and Environmental Technology, 2007 November 1-2, Tainan, Taiwan. 2007. – P. 86-100.

30. Моисеенко, Т.И. Климатический фактор в формировании химического состава вод / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.** // Водные ресурсы суши в условиях изменяющегося климата. Санкт-Петербург, 2008. – С. 84-96.

31. **Гашкина, Н.А.** Распределение микроэлементов и особенности их миграции в поверхностных водах суши под воздействием антропогенных нагрузок / **Гашкина Н.А.** // Материалы III Всероссийской конференции по водной токсикологии, посвященная памяти Б.А. Флерова, «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы», конференции по гидроэкологии «Критерии оценки качества вод и методы нормирования антропогенных нагрузок», Борок, 2008. – Часть 1. – С.16-19.

32. Моисеенко, Т.И. Зональные особенности антропогенно-обусловленных процессов в водах суши (озера) / Моисеенко Т.И., **Гашкина Н.А.** // Материалы научно-практической конференции (с международным участием) «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России» Азов, 8-10 июня 2009 г. Ростов-на-Дону, 2009. – Часть I. – С. 145-148.

33. **Gashkina N.A.** Change in C, N and P content in Kola lakes through surveys 1995 – 2005 / **Gashkina N.A.** // ICP-Water Report 98/2009: Proceedings of the 24th Task Force ICP Waters, October 6-8, 2008, Budapest. NIVA, Oslo, 2009. – P. 23-30.

34. Moiseenko, T.I. The distribution of trace elements in water: case study lakes of east European plain of Russia / Moiseenko T.I., **Gashkina N.A.** // ICP-Water Report 100/2009: Proceedings of the 25th meeting of the ICP Waters Programme Task Force in Burlington, Canada, October 19-21, 2009. NIVA, Oslo, 2010. – P. 43-49.

35. **Гашкина, Н.А.** Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах и лимитирование их трофности в Западной Сибири и Европейской территории России / **Гашкина Н.А.**, Моисеенко Т.И., Кремлева Т.И. // Материалы III Международной конференции окружающая среда и менеджмент природных ресурсов. Тюмень: Изд-во Тюменского государственного университета. 2012. – С. 78-83.