

УДК 656.55.8

## Содержание биодоступных форм соединений металлов в донных отложениях водоёмов и коэффициент накопления ( $K_d$ ) как показатели экологической обстановки водоёмов (на примере озёр Мурманской области)

В.С. Югай<sup>1</sup>, В.А. Даувальтер<sup>1,2</sup>, Н.А. Кашулин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН*

<sup>2</sup> *Апатитский филиал МГТУ, кафедра геоэкологии*

**Аннотация.** Изучено содержание биодоступных форм соединений Al, Fe, Sr, Zn, Cu и Ni в донных отложениях (ДО) озёр Мурманской области, подверженных загрязнению. Для исследования выбраны озёра Большой и Малый Вудъявр, Нюдъявр, принадлежащие водосбору озера Имандра, и губа Белая плёса Большая Имандра. В ДО оз. Нюдъявр обнаружено наибольшее процентное содержание биодоступных форм большинства исследованных элементов. Согласно коэффициентам накопления элементов и показателю вероятности вторичного загрязнения воды, для оз. Нюдъявр установлена наиболее опасная, с экологической точки зрения, обстановка.

**Abstract.** Concentrations of Al, Fe, Sr, Zn, Cu and Ni bioavailable forms in bottom sediments (BS) of lakes of the Murmansk region have been studied. The investigated lakes (the Bolshoy Vudjavr, Malyi Vudjavr, Nyudjavr and the Guba Belaya of the lake Bolshaya Imandra) belong to the catchment area of the Bolshaya Imandra and are influenced by human impact. The highest percentage of bioavailable forms most of metals has been found in BS of the lake Nyudjavr. According to the enrichment factors of elements and Risk Assessment Code the most dangerous ecological situation has been defined for the lake Nyudjavr.

**Ключевые слова:** биодоступные формы соединений металлов, донные отложения, озеро

**Key words:** bioavailable forms of metal compounds, sediments, lake

### 1. Введение

Донные отложения (ДО) водоёмов представляют собой важный источник информации о потоках загрязнителей в историческом срезе. В ДО накапливаются загрязняющие вещества, в том числе тяжёлые металлы. Они могут быть представлены в различных формах: входят в состав нерастворимых продуктов химического выветривания горных пород и минералов (кристаллическая решётка), находиться в ДО в виде адсорбированных на поверхности окислов Fe и Mn глинистых минералов, быть связанными с органическим материалом (Даувальтер, 2000; Даувальтер и др., 2009). Наиболее опасной, с экологической точки зрения, формой нахождения тяжёлых металлов в ДО является так называемая "биодоступная" (Даувальтер и др., 2000; Моисеенко и др., 2002; Дёмкина и др., 2006; Sutherland, Track, 2008; Hwang et al., 2009; Meunier et al., 2010; Stead et al., 2012), которая в научной литературе также называется "обменной", "подвижной", "лабильной". Данная форма представляет собой соединения металлов, способных высвободиться из ДО при изменении физико-химических свойств внешней среды (рН, Eh, содержание растворенного кислорода, микробиологическая активность и др.) и накапливаться живыми организмами (Моисеенко и др., 2002). Также известно, что антропогенное воздействие на водоём в некоторых случаях ведёт к увеличению содержания биодоступных форм металлов в ДО (Даувальтер, 2000; Моисеенко и др., 2002; Passos et al., 2011). Однако при определённых условиях металлы природного происхождения могут переходить в биологически доступную форму в результате изменения условий внешней среды. Значительное количество работ как отечественных (Моисеенко и др., 1998; 2002; Даувальтер, 2000), так и зарубежных авторов (Tessier et al., 1979; Sutherland, Track, 2008; Sakan et al., 2006) посвящены изучению содержания биодоступных форм соединений металлов в ДО озёр.

Для определения форм металлов, заключённых в ДО водоёмов, применяют так называемые экстракции. В научной литературе предложены различные методики экстракции металлов (Tessier et al., 1979; Rauret et al., 2001; Sakan et al., 2006). Главной их целью является последовательное разделение металлов по формам и силе связи с ДО. Учитывая ранее сказанное, с помощью приведённых методик можно определить также и происхождение металла (природное или антропогенное). В представленной работе была выбрана методика извлечения биологически доступных форм металлов посредством

ацетатно-аммонийной вытяжки (Обухов, Плеханова, 1991). Методика предполагает проведение одного этапа экстракции и поэтому позволяет быстро определить содержание металлов антропогенного происхождения, которые находятся в наиболее опасной для живых организмов биодоступной форме, обеспечивает получение данных о возможной опасности для экосистемы водоёма.

Цель работы состоит в изучении влияния различных видов источников антропогенной деятельности на содержание биодоступных форм соединений металлов в ДО, а также исследование возможности использования коэффициентов накопления и показателя вероятности вторичного загрязнения воды при изучении экологической обстановки водоёмов Кольского Севера на примере озёр Большой и Малый Вудъявр, Нюдъявр и губы Белой плёса Большая Имандра.

## 2. Объекты исследования

Для исследования были выбраны озеро Нюдъявр и озёрно-речная система реки Большой Белой, в которую входят озёра Малый Вудъявр, Большой Вудъявр и губа Белая оз. Имандра (рис. 1). Исследованные водоёмы принадлежат водосборной системе плёса Большая Имандра, и все (кроме оз. М. Вудъявр) подвержены воздействию сточных вод различных типов промышленности: горнодобывающей – оз. Большой Вудъявр, горноперерабатывающей – губа Белая оз. Имандра, металлургической – оз. Нюдъявр.

Озёра Большой и Малый Вудъявр находятся в южной части Хибинского горного массива. Оз. М. Вудъявр расположено во впадине среди гор. Из него вытекает река Вудъяврйок, впадающая в северную часть оз. Б. Вудъявр (Кашулин и др., 2008). Оз. М. Вудъявр загрязняется аэротехногенным путём – из-за пыления хвостохранилищ, а так же взрывов, производимых на рудниках для добычи апатитовой руды.

Оз. Б. Вудъявр является самым крупным внутренним водоёмом Хибин. Оно располагается южнее оз. М. Вудъявр. В северо-восточную часть оз. Б. Вудъявр, которая представляет собой отсечённую дамбой часть озера, посредством реки Юкспоррйок и её наиболее крупного притока – реки Саамка поступают шахтные воды рудников "Расвумчоррский" и "Кировский" (ОАО "Апатит") соответственно (рис. 1). Из оз. Б. Вудъявр вытекает единственная река – Большая Белая. Ранее в неё недалеко от истока (около 300 м) производился сброс апатитонепелиновых хвостов обогащения с ныне не действующей Первой апатитонепелиновой обогатительной фабрики объединения "Апатит" (АНОФ-I).

Водосборная территория двух вышеописанных озёр (Большой и Малый Вудъявр) в значительной степени обуславливала химический состав их ДО до развития на Кольском полуострове горной промышленности. Известно, что в породах Хибинского щелочного массива в значительном количестве содержатся такие элементы, как Na, K, Al и Sr. В результате процессов выветривания и дальнейшего переноса частицы породы попадают в водоёмы и становятся причиной высоких концентраций перечисленных элементов в ДО. Однако с открытием месторождений апатитонепелиновой руды ведущую роль в формировании химического состава ДО оз. Б. Вудъявр стали играть поступающие в водоём сточные воды рудников (Кашулин и др., 2008).

Губа Белая располагается в юго-восточной части плёса Большая Имандра. В настоящее время на её берегах сформировался культурный ландшафт, представленный серией отстойников хвостов обогащения апатитового сырья (хвостохранилище Второй апатитонепелиновой фабрики, АНОФ-II) (Кашулин и др., 2008). В губу впадает река Белая, вытекающая из оз. Б. Вудъявр. По пути река принимает хозяйственно-бытовые и ливневые воды городов Апатиты и Кировск, фильтрационные и сточные воды хвостохранилища АНОФ-II. С 1930 г. в губу по реке производится сброс сточных вод ОАО "Апатит", содержащих тысячи тонн взвешенных веществ, сульфатов, хлоридов, десятки тонн фосфора, нефтепродуктов и других загрязняющих веществ, применяемых в процессе флотации апатитонепелиновых руд (Кашулин и др., 2009).

В отличие от всех вышеописанных озёр, оз. Нюдъявр расположено с западной стороны плёса Большая Имандра. Озеро занимает впадину с заболоченными берегами к северу от окружающих его сопков Монче-тундры. В него впадают реки Кумужья и Травяная. С 1940 г. озеро загрязняется сточными водами комбината "Североникель" ОАО "Кольская ГМК" (Моисеенко и др., 2002). Оз. Нюдъявр разделено на две части дамбой – южную, которая представляет собой отстойник, и северную. В составе стоков в озеро ежегодно поступают сотни тонн взвешенных веществ, никеля, тонны меди, кобальта и нефтепродуктов, а также токсичные флотореагенты. Стоки из северной части оз. Нюдъявр по реке Нюдауй поступают в северо-западную часть оз. Имандра – губу Монче. В настоящее время оз. Нюдъявр представляет собой элемент техногенно-модифицированного ландшафта. Озеро, придаточные водоемы, водотоки, а также территория водосбора полностью утратили свойства природных комплексов. В них накоплено значительное количество тяжелых металлов. Загрязнение вод оз. Нюдъявр происходит как вследствие прямого поступления сточных вод, так и вследствие миграции загрязняющих веществ с территории

водосбора и из ДО в результате процессов вторичного загрязнения (Каулин и др., 2007). Водосборная территория оз. Нюдъявр представлена породами, богатыми Na, K, Fe, Mg, Ca (Козлов и др., 1967).

При рассмотрении содержания элементов в воде и ДО водоёмов за фоновые значения были приняты доиндустриальные концентрации, вычисленные как медианные и средние значения (соответственно) при исследовании озёр Мурманской области, расположенных за пределами "импактных" зон (более 40-50 км от источников загрязнения) крупных горно-перерабатывающих и металлургических предприятий (Каулин и др., 2013).

### 3. Методы исследования

Пробы воды и ДО для химического анализа были отобраны в период 2010-2011 гг.: на озёрах Большой и Малый Вудъявр пробы были отобраны в июле 2010 г., на г. Белой – в июне 2011, на оз. Нюдъявр – в апреле 2011 г. Отбор проб воды был проведён с придонного горизонта с помощью стандартного пластикового батометра Рутнера объемом 2.2 л, одновременно с отбором проб ДО. Так же в июле 2012 г. были отобраны пробы воды для определения содержания взвешенного вещества – на стоке оз. М. Вудъявр, на реке Юкспорйок (недалеко от впадения в оз. Б. Вудъявр), на стоке оз. Б. Вудъявр и в устье реки Белой – в г. Белой. Отбор производился в пластиковые бутылки. Пробы ДО были отобраны двумя способами: с помощью отборника колонок открытого гравитационного типа, изготовленного по образцу, разработанному Скогхеймом (Skogheim, 1979) (таким отборником были взяты пробы ДО г. Белой и оз. Нюдъявр) и с помощью дночерпателя Экмана-Берджа (озёра Большой и Малый Вудъявр). Для исследования использовали верхний слой ДО (верхние 5 см), который содержит информацию о состоянии экосистемы озера в условиях влияния на них антропогенной деятельности.

Пробы воды и ДО до анализа хранили в пластиковых бутылках и полиэтиленовых пакетах (соответственно) при температуре +4 °С. Пробы ДО высушивали при 70 °С, перемешивали, методом квартования отбирали подпробу (примерно 2 г), высушивали при 105 °С до постоянного веса и растирали в агатовой ступке. Часть каждой обработанной таким образом пробы поступала на экстракцию концентрированной азотной кислотой для определения содержания кислоторастворимых форм соединений металлов (Даувальтер, 2006; Каулин и др., 2008; 2010); другая часть поступала на экстракцию ацетатно-аммонийной вытяжкой для определения содержания биодоступных форм (Обухов, Плеханова, 1991). Отдельно высушенные при 105 °С пробы прокаливали при 550 °С для определения показателя потерь при прокаливании (ППП, %), по величине которого можно косвенно судить о содержании органического материала в ДО (Моисеенко и др., 2002). В воде определены общие концентрации элементов.

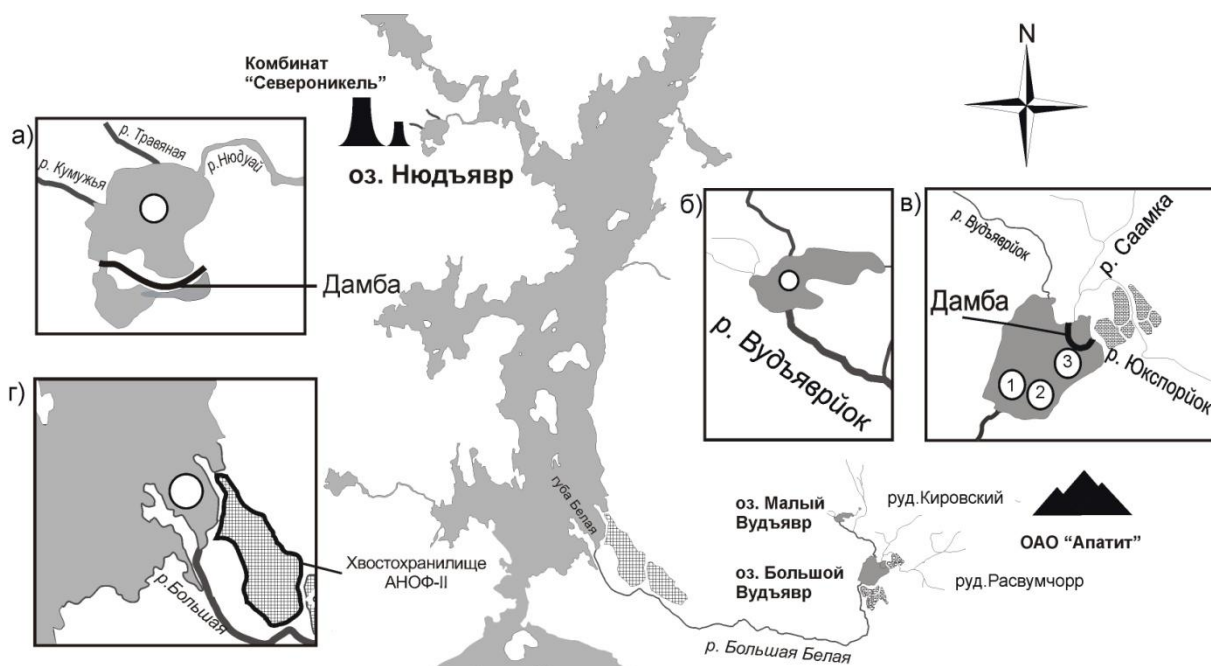


Рис. 1. Расположение исследуемых озёр и станций отбора проб воды и ДО: а) оз. Нюдъявр; б) оз. Малый Вудъявр; в) оз. Большой Вудъявр; г) губа Белая плёса Большая Имандра

Для исследования были выбраны следующие металлы: Al, Fe, Sr, Zn, Cu и Ni. Zn, Cu и Ni являются приоритетными загрязнителями Мончегорского района, источник их поступления – комбинат "Североникель" ОАО "Кольская ГМК"; Sr и Al – загрязнители, поступающие в ДО озёр (Б. Вудъявр, г. Белая) главным образом в результате добычи и переработки апатитонефелиновых руд. Fe в больших количествах поступал в г. Белую оз. Имандра из-за использования ОАО "Апатит" железного купороса ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве коагулянта взвесей (Беляева и др., 1969).

Для всех изученных водоёмов определён коэффициент накопления каждого элемента –  $K_d$ , равный отношению концентрации данного элемента в ДО к его концентрации в воде (Ruzickova, 2007). Оценка риска для окружающей среды была проведена с помощью показателя вероятности вторичного загрязнения воды (РАС) (Passos et al., 2010). Данный показатель учитывает силу связи металлов с ДО. В зависимости от процентного содержания биодоступной и связанной с карбонатами форм металла согласно данному показателю выделяют 5 степеней риска: <1 – отсутствие риска, 1-10 – низкая степень риска, 10-30 – средняя степень риска, 30-50 – высокая степень риска, >50 – очень высокая степень риска. В данной работе не были определены концентрации форм металлов, связанные с карбонатами, поэтому показатель вычисляли исходя только из концентрации биологически доступных форм металлов.

Концентрации элементов в пробах были определены в центре коллективного пользования (ЦКП) ИППЭС КНЦ РАН (сертификат №РОСС RU.0001.517126) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборах AAS-30, Carlzeiss Jena, ГДР (Fe, Sr, Al) и Perkin-Elmer-360 (Ni, Cu, Zn).

Все реагенты, использованные в работе, соответствовали классу чистоты "ХЧ" и "ОСЧ". В ходе работы использовали деионизированную воду, полученную с помощью установки Milli-Q Plus, Millipore. С каждой партией проб исследовали холостую пробу, которая являлась контролем качества чистоты используемой посуды и растворов реагентов. Холостая проба представляла собой реагент для экстракции (концентрированная азотная кислота – при определении кислоторастворимых форм металлов, ацетат аммония – при определении биологически доступных форм соединений металлов), который прошёл через все этапы подготовки проб к анализу. Для контроля качества определения содержания кислоторастворимых форм металлов исследовали стандартную пробу озерных ДО СМИ SYKE 6/08 L6M. С каждой партией разлагали стандартный образец, в котором определяли концентрации исследуемых металлов. Полученные значения концентраций элементов сравнивали с аттестованными значениями. Отклонения от заданного значения составили: Cu –  $\pm 8\%$ , Ni –  $\pm 16\%$ , Zn –  $\pm 10\%$ , Fe –  $\pm 7\%$ , Al –  $\pm 26\%$ , Sr –  $\pm 6\%$ .

Содержание взвешенного вещества определено по методике, описанной в (ЛНДФ..., 1997).

#### 4. Результаты и обсуждение

Для определения особенностей формирования ДО в условиях воздействия сточных вод предприятий, были рассмотрены данные по основным гидрохимическим показателям изучаемых водоёмов (табл. 1).

Таблица 1. Основные гидрохимические показатели водоёмов

Водоём	рН	Катионы, мг/л				Анионы, мг/л			Σ ионов, мг/л
		Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Cl	
Оз. М. Вудъявр	7.10	0.59	0.08	5.20	1.41	1.85	14.4	0.47	24
Оз. Б. Вудъявр, станция 1	7.98	4.09	0.26	23.2	7.51	19.5	43.7	3.35	102
Оз. Б. Вудъявр, станция 2	8.34	4.09	0.26	22.9	7.51	17.3	43.4	3.30	98.7
Оз. Б. Вудъявр, станция 3	8.53	4.09	0.25	22.9	7.51	19.1	43.3	3.20	100
Г. Белая оз. Имандра	7.46	4.78	0.80	19.6	5.41	24.1	34.1	5.04	93.9
Оз. Нюдъявр	10.2	6.00	5.00	419	24.2	556	103	203	1316

Лишь воды оз. М. Вудъявр характеризовались нейтральными величинами рН = 7.10. Для остальных водоёмов были характерны более высокие значения (от 7.46 до 10.2). В катионном составе всех озёр преобладал  $\text{Na}^+$ , в анионном –  $\text{HCO}_3^-$  (озёра М. Вудъявр, Б. Вудъявр, губа Белая) и  $\text{SO}_4$  (оз. Нюдъявр). Самое низкое значение минерализации определено в воде оз. М. Вудъявр (24 мг/л), самое высокое – в воде оз. Нюдъявр (1316 мг/л). Значения минерализации воды оз. Б. Вудъявр и г. Белой заняли промежуточное положение (93.9-100 мг/л). Содержание Na в оз. Нюдъявр оказалось наибольшим и превышало содержание в оз. М. Вудъявр более чем в 80 раз, обусловив высокие значения рН. Такая высокая концентрация элемента объясняется использованием солей Na для нейтрализации технологических стоков предприятия (Кашулин и др., 2007).

Содержание взвешенного вещества оказалось наименьшим в воде оз. М. Вудъявр, составив 1 мг/л (табл. 2). Наибольшее значение показателя определено для стоков комбината "Североникель" (15 мг/л). Содержание взвешенных веществ в воде оз. Б. Вудъявр и г. Белой также было довольно высоким, составив от 9.1 до 10 мг/л.

Таблица 2. Содержание взвешенных веществ в воде исследованных водоёмов, мг/л

Название объекта	Оз. М. Вудъявр	Оз. Б. Вудъявр	Р. Юкспоррйок	Г. Белая	Стоки комбината "Североникель" <sup>1</sup>
Взвешенные вещества	1	10	9.5	9.1	15

<sup>1</sup> – содержание взвешенных веществ в сточных водах комбината "Североникель" ОАО "Кольская ГМК" приведено согласно (Кацулин и др., 2007).

В воде оз. М. Вудъявр установлено превышение доиндустриальных значений (табл. 3) только по Zn. По Cu и Ni превышения не было отмечено. К сожалению, по остальным рассматриваемым элементам (Al, Fe, Sr) данные о доиндустриальных значениях отсутствуют. Для воды оз. Б. Вудъявр были характерны концентрации Zn, Cu и Ni, которые по сравнению с доиндустриальными, были меньше в 2.5-5, 1.2-1.5, 2.2->10 раз, соответственно. Концентрации Zn, определённые в воде г. Белой, оказались меньше доиндустриальных значений примерно в 3 раза, Cu и Ni – выше в 1.2 и 2.1 раза, соответственно. На фоне других водоёмов выделилось оз. Нюдъявр, в воде которого содержание Zn, Cu и Ni превысило доиндустриальные значения в 2.4, 220 и 220 раз соответственно.

Для определения количества содержащегося в ДО водоёмов органического вещества в пробах был определён ППП. Величина ППП достигла наибольших значений в ДО оз. М. Вудъявр и г. Белой (примерно 30 %), что сопоставимо со средними значениями показателя для ДО озёр Мурманской области (28.8 %). Вероятно, высокие значения ППП в ДО г. Белой связаны с интенсивным развитием организмов вследствие эвтрофирования водоёма из-за поступления как сточных и фильтрационных вод хвостохранилища ОАО "Апатит", так и хозяйственно-бытовых стоков городов Апатиты и Кировск (Кацулин и др., 2009). Высокое содержание органического вещества в отложениях оз. М. Вудъявр, по всей видимости, обусловлено сохранением условий формирования ДО, близких к естественным, т.е. поступлением относительно небольшого количества минерального вещества с водосборной территории, которое можно оценить по содержанию взвешенных веществ (табл. 2). В ДО оз. Б. Вудъявр ППП были в 2-3 раза меньше по сравнению с вышеупомянутыми водоёмами, что может объясняться поступлением значительного количества взвешенных минеральных веществ, которые далее оседают на дно, с водами р. Юкспоррйок (содержание взвешенных веществ в воде реки составило 9.5 мг/л, табл. 2). В ходе более ранних исследований, проведённых ИППЭС, были получены схожие значения ППП для водоёмов системы реки Б. Белой (Кацулин и др., 2009). Значение ППП ДО оз. Нюдъявр оказалось наименьшим из полученных, что, вероятно, также связано с поступлением большого количества взвешенного вещества и угнетением гидробионтов.

Для изучения особенностей влияния предприятий горной и металлургической промышленности на рассматриваемые водоёмы в их ДО определены концентрации кислоторастворимых соединений металлов, которые далее были сопоставлены с доиндустриальными значениями водоёмов Мурманской области. Также в пробах ДО были определены концентрации биодоступных форм элементов.

Несмотря на то что оз. М. Вудъявр испытывает только аэротехногенное загрязнение, содержание кислоторастворимых форм Al (табл. 3) в ДО этого водоёма значительно превышало концентрацию в ДО оз. Нюдъявр, было сравнимо с содержанием металла в ДО оз. Б. Вудъявр и оказалось примерно в 1.5 раз меньше концентрации в ДО г. Белой. Содержание биодоступных форм Al в оз. М. Вудъявр оказалось на втором месте по величине из исследуемых водоёмов (табл. 3). Средние фоновые концентрации, определённые в ДО озёр Мурманской области по Al (16799 мкг/г), были превышены в пробах ДО всех водоёмов, кроме оз. Нюдъявр. Относительно высокие концентрации кислоторастворимых и биодоступных форм Al были характерны для всех водоёмов, принадлежащих системе реки Большой Белой.

Наименьшие концентрации кислоторастворимых форм Fe, определённые в ДО оз. Нюдъявр (8821 мкг/г) и оз. М. Вудъявр (10363 мкг/г), примерно в 3 раза меньше среднего фонового содержания элемента в ДО озёр Мурманской области (28471 мкг/г). Наибольшее значение концентрации установлено в ДО оз. Б. Вудъявр, станция 1 (31327 мкг/г). Содержание Fe в ДО оз. Б. Вудъявр и г. Белой оказалось сопоставимым со средним значением для озёр области. Наибольшая концентрация биодоступных форм металла установлена в ДО оз. Нюдъявр (1389 мкг/г).

Содержание Sr в ДО всех исследованных водоёмов превысило среднее значение для водоёмов Мурманской области (40.2 мкг/г). Концентрация Sr в ДО водоёмов системы реки Большой Белой, как и в случае с Al, оказалась относительно высокой. Наименьшее содержание кислоторастворимых форм элемента определено в ДО оз. Нюдъявр (139 мкг/л), наибольшее было характерно для ДО губы Белой (2569 мкг/г). Наибольшее содержание биодоступных форм установлено для ДО оз. Б. Вудъявр, станция 1 (146 мкг/г).

Таблица 3. Общие концентрации металлов в воде ( $C_{\text{вода}}$ , мкг/л), концентрации кислоторастворимых форм металлов ( $C_{\text{до}}$ , мкг/г) и показатель потерь при прокаливании (ППП, %) в ДО, коэффициент накопления металлов в ДО относительно воды ( $K_d$ , г/л), содержание биодоступной формы их соединений в ДО ( $C_{\text{био}}$ , мкг/г), процентное содержание биодоступных форм металлов по отношению к концентрации их кислоторастворимых форм ( $C_{\% \text{био}}$ , %)

Показатель	Водоём	Al	Fe	Sr	Zn	Cu	Ni	ППП
$C_{\text{вода}}$	$\Phi_n^1$	— <sup>1</sup>	—	—	5	3	2	—
	оз. М. Вудъявр	76	4.50	57	7	0.50	0.30	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 1	158	52	141	1.9	2.50	0.90	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 2	147	45	147	0.9	1.90	<0.2 <sup>2</sup>	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 3	146	41	138	1.2	2.40	<0.2 <sup>2</sup>	—
	г. Белая оз. Имандра	191	101	110	1.6	3.60	4.20	—
$C_{\text{до}}$	оз. Нюдъявр	190	289	87	12	660	440	—
	$C_n^1$	16799	28471	40.2	150	50	55	28.8
	оз. М. Вудъявр	44107	10363	647	125	29.5	14	30.2
	оз. Б. Вудъявр, станция 1	47633	31327	986	179	121	93.7	16
	оз. Б. Вудъявр, станция 2	40247	27120	1129	201	96.6	44.7	11
	оз. Б. Вудъявр, станция 3	42261	22449	901	136	92.8	31.2	11
$K_d$	г. Белая оз. Имандра	62821	27458	2569	116	106	204	30.3
	оз. Нюдъявр	9374	8821	139	197	8135	57239	12.1
	$C_n^1/\Phi_n^1$	—	—	—	30	17	27.5	—
	оз. М. Вудъявр	580	2303	11.4	18	59	47	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 1	301	602	6.99	94	48	104	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 2	274	603	7.68	223	51	447 <sup>3</sup>	—
$C_{\text{био}}$	оз. Б. Вудъявр, станция 3	289	548	6.53	113	39	312 <sup>3</sup>	—
	г. Белая оз. Имандра	329	272	23.4	73	29	49	—
	оз. Нюдъявр	49	31	1.60	16	12	130	—
	оз. М. Вудъявр	3366	217	96	10	2.08	0.833	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 1	2488	750	146	19	16.7	6.5	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 2	2000	463	72	30	12.5	2.08	—
$C_{\% \text{био}}$	оз. Б. Вудъявр, станция 3	2195	419	136	10	10.4	2.08	—
	г. Белая оз. Имандра	3692	500	78	44	25	30	—
	оз. Нюдъявр	186	1389	72	90	2759	25424	—
	оз. М. Вудъявр	7.63	2.09	14.8	8	7.05	5.95	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 1	5.22	2.39	14.8	10.6	13.8	6.94	—
	оз. Б. Вудъявр, станция 2	4.97	1.71	6.38	14.9	12.9	4.65	—
$C_{\% \text{био}}$	оз. Б. Вудъявр, станция 3	5.19	1.87	15.09	7.35	11.2	6.67	—
	г. Белая оз. Имандра	5.88	1.82	3.04	37.9	23.6	14.7	—
	оз. Нюдъявр	1.98	15.7	51.8	45.7	33.9	44.4	—

Примечания:  $\Phi_n^1$  – доиндустриальные значения в воде 400 озёр восточной части Мурманской области;  $C_n^1$  – доиндустриальные значения показателей в ДО озёр Мурманской области: концентрации Al, Fe, Sr, а так же значения ППП, приведены согласно (Моисеенко и др., 2002), концентрации Zn, Cu и Ni – согласно (Кашулин и др., 2013).

<sup>1</sup> – "—" – нет данных; <sup>2</sup> – "<0.2" ниже предела обнаружения (для Ni предел обнаружения равен 0.2 мкг/л); <sup>3</sup> – для вычисления коэффициента накопления содержание Ni в воде было принято равным половине предела обнаружения, т.е. 0.1 мкг/л.

Содержание кислоторастворимых форм Zn в ДО озёр М. Вудъявр, Б. Вудъявр (станция 3), губа Белая плёса Большая Имандра не превысило доиндустриальных значений озёр Мурманской области по данному элементу (150 мкг/г). В ДО станций 1 и 2 оз. Б. Вудъявр и оз. Нюдъявр отмечено незначительное (не больше 2 раз) превышение доиндустриального уровня, при этом наибольшее содержание обнаружено в ДО оз. Б. Вудъявр, станция 2. Наибольшее содержание биологически доступных форм Zn определено в ДО оз. Нюдъявр (90 мкг/г).

Содержание кислоторастворимых форм Cu в ДО превысило доиндустриальный уровень (50 мкг/г) во всех исследованных водоёмах, за исключением оз. М. Вудъявр, где концентрация металла составила 29.5 мкг/г. Наибольшая концентрация Cu установлена в ДО оз. Нюдъявр (8135 мкг/г), что более чем в 160 раз превышает доиндустриальное содержание элемента в ДО. В ДО этого же водоёма определено наибольшее содержание биодоступных форм Cu (2759 мкг/г).

Как и в случае с Cu, наименьшее содержание Ni определено в ДО оз. М. Вудъявр, что примерно в 3.5 раза меньше по сравнению с доиндустриальным содержанием металла в ДО озёр Мурманской области (55 мкг/г). Концентрация Ni превысила доиндустриальный уровень в ДО оз. Б. Вудъявр (станция 1), губы Белой и озера Нюдъявр. При этом в оз. Нюдъявр определено наибольшее содержание кислоторастворимых (57239 мкг/г, более чем в 1000 раз больше по сравнению с доиндустриальными значениями) и биодоступных (25424 мкг/г) форм металла.

Стоит отметить, что ДО г. Белой, по сравнению с оз. Б. Вудъявр, характеризовались большей долей биологически доступных форм Zn, Cu и Ni. Данное явление может быть обусловлено поступлением в акваторию загрязняющих веществ комбината "Североникель" с течением из северной части плёса Большая Имандра в южную.

В целом, для водоёмов, принадлежащих озёрно-речной системе реки Большой Белой и испытывающих воздействие горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности, были характерны относительно высокие концентрации кислоторастворимых и биодоступных форм Sr и Al.

В ДО оз. Нюдъявр, на которое воздействуют сточные воды металлургической промышленности, обнаружены наибольшие концентрации кислоторастворимых форм Cu и Ni, высокие концентрации Zn и наибольший процент содержания биодоступных форм большинства исследованных металлов (Fe, Sr, Zn, Cu, Ni). Для данного озера было характерно наличие высоких концентраций Zn, Ni, Cu как в ДО, так и в воде.

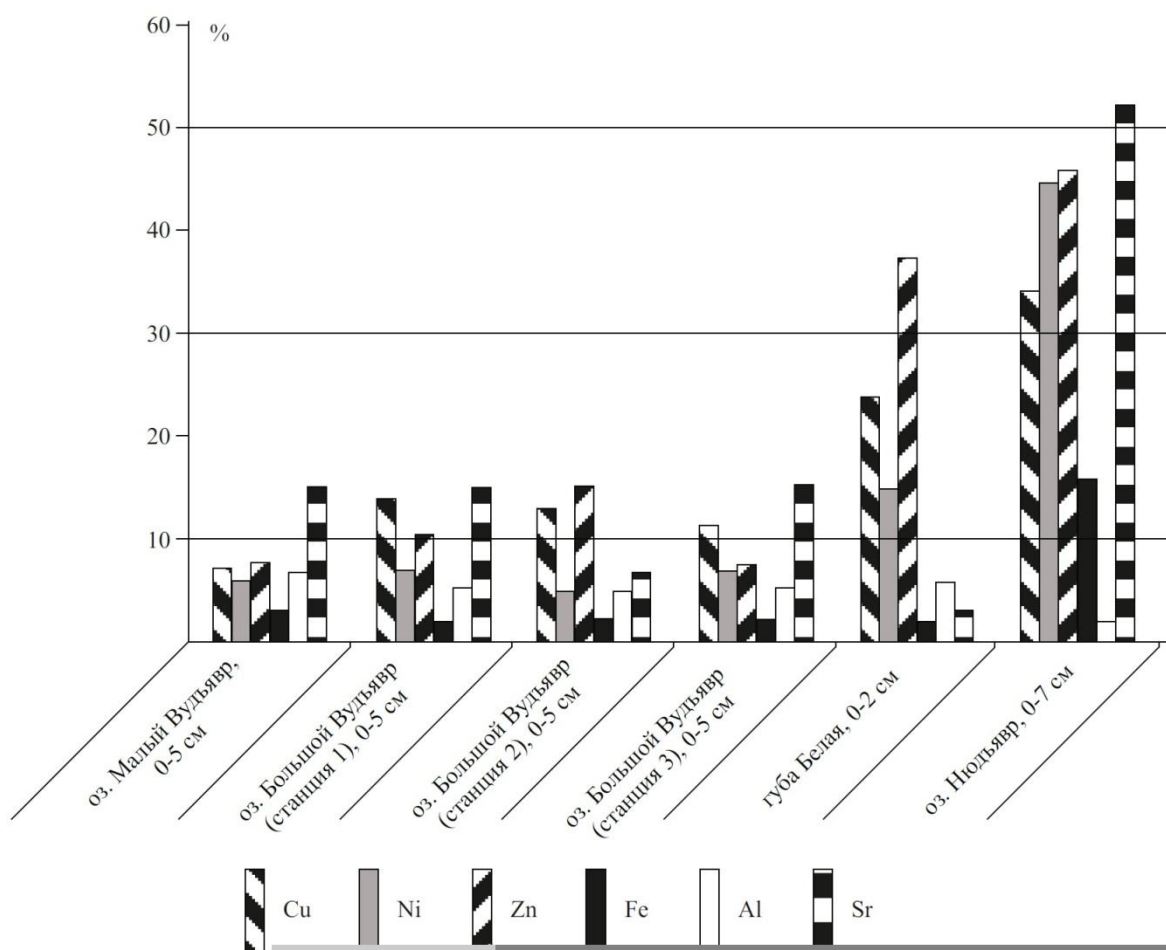


Рис. 2. Степень вероятности вторичного загрязнения воды исследованных озёр Al, Fe, Sr, Zn, Cu и Ni: 0-10 % – низкая степень риска; 10-30 % – средняя степень риска; 30-50 % – высокая степень риска; > 50 % – очень высокая степень риска

Для определения преобладающей формы нахождения элементов в водоёмах для каждого элемента был рассчитан коэффициент накопления в ДО относительно воды,  $K_d$  (Ruzickova, 2007). Коэффициенты, вычисленные для Cu, Ni и Zn исходя из доиндустриальных концентраций элементов в воде и ДО водоёмов Мурманской области, оказались относительно низкими, что, по всей видимости, может быть обусловлено низким содержанием металлов в ДО (табл. 3). По Al, Fe, Cu наибольшие

коэффициенты накопления были определены для оз. М. Вудъявр, по Sr – для губы Белой, по Zn и Ni – для оз. Б. Вудъявр. Высокие коэффициенты могут свидетельствовать о нахождении элементов преимущественно в связанном с ДО состоянии, низкие – наоборот, о значительном содержании элемента в растворённой форме (Ruzickova, 2007). Можно заключить, что приоритетные загрязнители водоёмов системы реки Б. Белой, Sr и Al, содержатся в них преимущественно в связанной с ДО форме, на что указывают высокие значения коэффициентов накопления. Для оз. Нюдъявр же были характерны самые низкие значения коэффициентов накопления Al, Fe, Sr, Zn и Cu.

Рассматривая результаты изучения показателя вероятности вторичного загрязнения воды (табл. 3, рис. 2) можно заключить, что наиболее безопасная обстановка наблюдалась в оз. М. Вудъявр: в ДО озера определена средняя степень опасности только по Sr, по остальным элементам ДО отнесены к классу с низкой степенью опасности. Однако стоит отметить, что процентное содержание биологически доступных форм соединений Al в ДО водоёма явилось наибольшим из определённых. Иная обстановка наблюдалась в оз. Б. Вудъявр: Ni (ст. 1-3), Zn (ст. 3), Fe (ст. 1-3), Al (ст. 1-3) и Sr (ст. 2) отнесены к классу с низкой степенью опасности; Cu (ст. 1-3), Zn (ст. 1 и 2), Sr (ст. 1 и 3) отнесены к классу со средней степенью опасности. В ДО г. Белая плёса Большая Имандра к классу с низкой степенью опасности отнесены Al, Fe и Sr; к классу со средней степенью опасности – Cu и Ni; к классу с высокой степенью опасности – Zn. В ДО оз. Нюдъявр к классу с низкой степенью опасности отнесён Al; со средней степенью опасности – Fe; с высокой степенью опасности – Zn, Cu и Ni; с очень высокой степенью опасности вторичного загрязнения воды – Sr.

Несмотря на то что для водоёмов систем реки Большой Белой были характерны довольно высокие коэффициенты накопления приоритетных загрязнителей района (Al и Sr), содержание биодоступных форм этих металлов оказалось достаточно высоким, что может стать причиной вторичного загрязнения воды элементами при изменении условий среды. Что касается оз. Нюдъявр, на фоне низких значений коэффициентов накопления Cu, Ni и Zn для водоёма было характерно высокое содержание биодоступных форм этих металлов.

Из всех рассмотренных озёр в ДО оз. Нюдъявр зафиксировано наименьшее содержание кислоторастворимых форм Sr, но большая его часть находилась в биодоступной форме, что стало причиной отнесения озера по данному элементу к классу с очень высокой степенью опасности. Видимо данный металл содержится в обрабатываемой руде, далее в результате промышленной обработки он попадает в сточные воды и в их составе – в озеро. Скорее всего, присутствие элемента преимущественно в биодоступной форме обусловлено его поведением в щелочной среде (рН придонного слоя воды равен 10.2, табл. 1).

Таким образом, можно заключить, что из рассмотренных водоёмов наиболее опасная с экологической точки зрения обстановка установлена для озера Нюдъявр, где определены наиболее высокие концентрации Cu и Ni в воде и ДО, наиболее низкие коэффициенты накопления Al, Fe, Sr, Zn и Cu, наибольшее содержание биодоступных форм Fe, Zn, Cu и Ni в ДО.

## 5. Выводы

В ходе исследования установлено, что все рассмотренные типы промышленности (горнодобывающая, горно-перерабатывающая и металлургическая) способствуют повышению концентраций биологически доступных форм металлов в ДО водоёмов, что может представлять опасность для обитающих в них гидробионтов.

Показано, что помимо промышленных источников загрязнения, значительное влияние на содержание биодоступных форм металлов оказывают и природные условия формирования ДО: в оз. М. Вудъявр определены довольно высокие концентрации биодоступных форм Sr и Al, обусловленные высоким содержанием этих элементов в составе пород водосборной площади. Важную роль в процессах накопления данных элементов в ДО водоёма играет также аэротехногенное загрязнение, обусловленное близким расположением водоёма к местам разработок месторождений руды (Кашулин и др., 2008).

Расчёт коэффициента  $K_d$  и применение показателя вероятности вторичного загрязнения воды позволили получить важную информацию о форме нахождения элементов и о степени опасности экологической обстановки для гидробионтов в исследованных водоёмах. Для оз. М. Вудъявр установлена наиболее благоприятная обстановка ввиду наличия большинства элементов преимущественно в связанном с ДО состоянии, а также небольшого процентного содержания биодоступных форм Fe, Zn, Cu и Ni. Озеро Нюдъявр характеризовалось наличием большинства изученных элементов преимущественно в растворённом состоянии (низкие коэффициенты  $K_d$  для Al, Fe, Sr, Zn и Cu), а также высокая (Zn, Cu и Ni) и очень высокая (Sr) степень вероятности вторичного загрязнения воды, что позволило охарактеризовать экологическую обстановку в озере как наиболее опасную из рассмотренных водоёмов.



Установлено, что при проведении экологической оценки водоёмов с помощью показателя вероятности вторичного загрязнения воды необходимо учитывать особенности природных условий формирования ДО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-05-98803-р\_север\_a).

## Литература

- Hwang H.M., Green P.G., Holmes R.W.** Anthropogenic impact on the quality of streambed sediments in the lower Sacramento River watershed, California. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 44, Part A, p. 1-11, 2009.
- Meunier L., Wragg J., Koch I., Reimer K.J.** Method variables affecting the bioaccessibility of arsenic in soil. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 45, Part A, p. 517-526, 2010.
- Passos E.A., Alves J.C., Santos I.S., Alves J.P.H., Garcia C.A.B., Costa C.S.** Assessment of trace metal contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, v. 96, p. 50, 2010.
- Passos E.A., Alves J.P., Garcia C.A., Costa A.S.** Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, northeast, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22 (5), p. 811-1004, 2011.
- Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Luck D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller Ph.** The certification of the extractable contents (mass fraction) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701. *Published by European Commission Directorate-General for Research*, 84 p., 2001.
- Ruzickova P.** Experimental studies of environmental processes. *Dissertation thesis, Brno*, 94 p., 2007.
- Sakan S., Grzetic I., Dordevic D.** Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa (Tisza) river sediments. *Environmental Science & Pollution Research*, p. 1-8, 2006.
- Skogheim O.K.** Rapport fra Arungenprosjektet. *Oslo, As-NLH*, N 2, 7 p., 1979.
- Stead K., Hares R.J., Ward N.L.** Sequential extractions, fractionation studies – what are they defining? 2012. URL: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/Manuscripts/steadksequential.htm>.
- Sutherland R.A., Track F.M.G.** Extraction of labile metals from solid media by dilute hydrochloric acid. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 138, p. 119-130, 2008.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v. 51(7), p. 844-851, 1979.
- Беляева Г.В., Чижиков В.В., Дольник Т.В.** Комплексное изучение и охрана озера Большая Имандра. *Промежуточный отчёт по теме 67-25, Анатиты*, 133 с., 1969.
- Даувальтер В.А.** Исследование физического и химического состава донных отложений при оценке экологического состояния водоёмов. Учеб. пособие. *Мурманск, МГТУ*, 84 с., 2006.
- Даувальтер В.А.** Оценка токсичности металлов, накопленных в донных отложениях озера. *Водные ресурсы*, т. 27, № 4, с. 469-476, 2000.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С.** Влияние выбросов горно-металлургического комбината на химический состав донных отложений озёр (Мончегорский полигон). *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология*, № 2, с. 129-139, 2010.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Раткин Н.Е.** Оценка баланса тяжёлых металлов (Ni и Cu) на водосборе субарктического озера (на примере Чунозера). *Вестник МГТУ*, т. 12, № 3, с. 507-515, 2009.
- Даувальтер В.А., Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Сандимиров С.С.** Накопление тяжёлых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения. *Водные ресурсы*, т. 27, № 3, с. 313-321, 2000.
- Дёмина Л.Л., Лувитан М.А., Политова Н.В.** О формах нахождения некоторых тяжёлых металлов в донных осадках эстуарных зон рек Оби и Енисея. *Геохимия*, № 2, с. 212-226, 2006.
- Кашулин Н.А., Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Валькова С.А., Вандыш О.И., Терентьев П.М., Кашулин А.Н.** Некоторые аспекты современного состояния пресноводных ресурсов Мурманской области. *Вестник МГТУ*, т. 16, № 1, с. 98-107, 2013.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П.** Антропогенные изменения водных экосистем Хибинского горного массива (Мурманская область). Т. 1. *Анатиты, КНЦ РАН*, 250 с., 2008.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П.** Антропогенные изменения

водных экосистем Хибинского горного массива (Мурманская область). Т. 2. *Апатиты, КНЦ РАН*, 282 с., 2009.

**Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А.** Самоочищающая способность техногенно-трансформированного заполярного водоема (оз. Нюдъявр, Мурманская область). *Инженерная экология*, № 4, с. 45-63, 2007.

**Козлов Е.К., Юдин Б.А., Докучаева В.С.** Основной и ультраосновной комплексы Монче-Волчьих-Лосевых тундр. *Л., Наука*, 166 с., 1967.

**Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Л.И., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.М., Шарова Ю.Н., Королева И.Н., Шаров А.Н.** Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. *М., Наука*, 403 с., 2002.

**Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В.** Механизмы круговорота природных и антропогенно привнесённых металлов в поверхностных водах арктического бассейна. *Водные ресурсы*, т. 25, № 2, с. 231-243, 1998.

**Обухов А.И., Плеханова И.О.** Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. *М., МГУ*, 184 с., 1991.

ПНДФ 14.1:2.110-97. Методика выполнения измерений содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. *М.*, 9 с., 1997.