

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА
ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»



**КАЧЕСТВО ВОД
АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ:
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ФОРМИРОВАНИЯ ВОД,
ФОРМЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ,
ВЛИЯНИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА

**С. И. Мазухина, В. В. Максимова, К. В. Чудненко,
В. А. Маслобоев, С. С. Сандимиров, С. В. Дрогобужская,
П. С. Терещенко, В. И. Пожиленко, А. В. Гудков**

**КАЧЕСТВО ВОД
АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ:
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ФОРМИРОВАНИЯ ВОД,
ФОРМЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ,
ВЛИЯНИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА**



Издательство Кольского научного центра
2020

DOI: 10.37614/978.5.91137.437.2
УДК 536.7:004.4:612(470.2)
ББК 30.692
К12

Печатается по решению редакционно-издательского совета Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук М. В. Чарыкова,
доктор геолого-минералогических наук Г. А. Леонова

К12 Качество вод Арктической зоны Российской Федерации: физико-химическое моделирование формирования вод, формы миграции элементов, влияние на организм человека: монография / С. И. Мазухина, В. В. Максимова, К. В. Чудненко, В. А. Маслобоев, С. С. Сандимиров, С. В. Дрогобужская, П. С. Терещенко, В. И. Пожиленко, А. В. Гудков. — Апатиты: Издательство ФИЦ КНЦ РАН, 2020. — 158 с.: ил.
ISBN 978-5-91137-437-2

В книге рассмотрены экологические проблемы Кольского полуострова, касающиеся процессов формирования поверхностных и подземных вод Балтийского щита и влияния антропогенной нагрузки на морские воды окраинных морей российского Севера. В работе представлены оригинальные данные химического состава вод Кольского и Кандалакшского заливов. Рассмотрены особенности взаимодействия нефти с морскими и пресными водами.

Основные задачи проведенного исследования — разработка новых подходов, направленных на исследование форм миграции металлов в природных водах и формирования новообразованных фаз, прогноз трансформации форм металлов, поступающих в организм человека, как прекурсоров возможных заболеваний, что позволит разработать научные основы корректировки нормативов качества вод и методов водоподготовки.

Методологической основой работы является междисциплинарный подход, сочетающий современные гидрохимические и геоэкологические методы, дополняемые термодинамическими расчетами и применением аппарата физико-химического анализа к медико-экологическим исследованиям. Такой комплексный подход представляет мощный инструмент в решении нового класса задач по оценке безопасности здоровья населения Арктической зоны РФ.

Для специалистов в различных областях применения компьютерных методов для решения задач химической термодинамики: геохимии, экологии, химической технологии, медицины, а также аспирантов указанных специальностей.

УДК 536.7:004.4:612(470.2)
ББК 30.692

Фото на обложке – Валентин Жиганов

Научное издание
Редактор Е. Н. Еремеева
Технический редактор В. Ю. Жиганов
Подписано в печать 10.09.2020. Формат бумаги 70×108 1/16.
Усл. печ. л. 13.83. Заказ № 51. Тираж 500 экз.

ISBN 978-5-91137-437-2

© Коллектив авторов, 2020
© Институт проблем промышленной экологии Севера —
обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, 2020
© ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии
наук», 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ВЛИЯНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД БАЛТИЙСКОГО ЩИТА В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ.....	7
1.1. Оценка породного и антропогенного влияния на химический состав озер Фенноскандии.....	8
1.2. Химический состав подземных вод Апатитско-Кировского района.....	17
1.3. Формирование химического состава природных вод в юго- западном Прихибинье (бассейн реки Малой Белой).....	41
Глава 2. ИЗУЧЕНИЕ ОКРАИННЫХ МОРЕЙ РОССИИ.....	52
2.1. Изучение гидрохимического состава вод Кольского залива Баренцева моря.....	53
2.2. Изучение гидрохимического состава вод Кандалакшского залива Белого моря.....	61
2.2.1. Пространственное варьирование гидрохимических показателей на мелководьях вершины Кандалакшского залива.....	72
2.3. Моделирование взаимодействия «нефть (углерод, нефтепродукты) — природные воды — атмосфера» в морских и пресных водах.....	76
2.3.1. Результаты моделирования взаимодействия «нефть — вода» с морскими и пресными водами Кольского полуострова.....	76
2.3.2. Результаты моделирования взаимодействия «вода — нефть» в морских и речных системах Дальнего Востока.....	86
2.4. Результаты моделирования гидрохимического состава вод рек и эстуарных зон Кольского полуострова.....	90
2.4.1. Изменение гидрохимического состава и форм миграции элементов в реке Ниве после снижения техногенной нагрузки.....	90
2.4.2. Изменение форм миграции элементов в речном стоке в период интенсивного индустриального развития на территории водосбора Белого моря (на примере реки Умбы).....	97
2.4.3. Особенности гидрохимии эстуарных зон некоторых малых рек водосбора Белого моря.....	106
Глава 3. ФОРМЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА.....	120
3.1. Постановка задачи исследования.....	120
3.2. Объекты и методы исследований.....	122
3.3. Параметры желудка: состояние вопроса.....	124
3.4. Формы миграции элементов в природных источниках.....	125

3.4.1. Уран, формы миграции.....	130
3.4.2. Серебро, формы миграции.....	132
3.4.3. Барий, ртуть, формы миграции.....	133
3.5. Изменение значений рН и Eh желудка в зависимости от концентрации соляной кислоты.....	134
3.6. Исследование трансформации химического состава природных вод при изменяющихся параметрах желудка.....	134
3.6.1. Изменение химического состава марциальных вод при параметрах желудка.....	134
3.6.2. Изменение химического состава родниковых вод № 5 (г. Апатиты) при параметрах желудка.....	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	144
ЛИТЕРАТУРА.....	147

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время успехи, достигнутые в области физико-химического термодинамического моделирования, позволяют применять его методы для решения широкого круга задач геохимии, гидрохимии, химической технологии, геохимических барьеров, экологии, геоэкологии, биокосных систем и других областей физико-химических приложений.

В связи с истощением запасов пресных вод и ухудшением их качества в результате антропогенного воздействия на экосистемы Арктики, вопросы изучения формирования химического состава поверхностных и подземных вод, их взаимодействия с горными породами, разработка основ их рационального использования и охраны приобретают большое фундаментальное и прикладное значение, что и побудило авторов обобщить полученные ими результаты в этой области.

В первой и во второй главе значительное внимание уделено физико-химическому моделированию (ФХМ) (программный комплекс (ПК) «Селектор») процессов формирования вод в системе «вода — горная порода» в Арктике как в естественных, так и в нарушенных человеческой деятельностью условиях.

Впервые исследовано влияние химического состава пород Балтийского щита (Лапландского гранулитового пояса (ЛГП)), гранитоидов террейна Инари, района Северной Фенноскандии, Хибинского массива на формирование химического состава поверхностных и подземных вод (оз. Инари, р. Паз, малых озер). Изучение эволюции состава раствора (метод проточных реакторов) позволило установить причины некондиционности вод Хибинского массива. В результате дана оценка влияния химического состава пород и поверхностных вод на формирование химического состава подземных вод действующих водозаборов «Предгорный» и «Центральный» и проектируемого водозабора «Малая Белая».

Термодинамическое моделирование процессов формирования химического состава поверхностных и подземных вод в пределах Хибинского массива и его ближайшего обрамления в рамках системы «вода — порода» позволило установить формы миграции и соотношения жизненно необходимых, канцерогенных и токсичных элементов. Показано, что химический состав поверхностных и подземных вод сформирован в результате взаимодействия поверхностных, грунтовых и трещинных вод с нефелиновыми сиенитами и хибинитами Хибинского массива, что подтверждено изотопным анализом тяжелых изотопов водорода и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$).

Вторая глава посвящена исследованию прибрежных зон Кольского залива Баренцева моря и Кандалакшского залива Белого моря, которые отличаются высокой активностью хозяйственной деятельности, повышенной уязвимостью по отношению к природным и антропогенным воздействиям. В настоящее время признано, что Белое море могло бы являться модельным объектом для прогноза состояния арктических морей в условиях крупномасштабных планов освоения как их акваторий, так и прибрежных зон.

В работе представлены оригинальные данные химического состава вод Кольского и Кандалакшского заливов. Рассмотрены особенности взаимодействия нефти с морскими и пресными водами.

Проведенные исследования гидрохимического состава малых рек (Нивы и Умбы), впадающих в Кандалакшский залив Белого моря, в периоды до и во время техногенной нагрузки показали, что любую из них можно рассматривать как модельный объект для ретроспективного анализа и прогноза

трансформации гидрохимического состава речного стока при интенсивном индустриальном развитии отдельных регионов Арктической зоны.

Природный состав вод и соотношения элементов могут быть причиной возникновения некоторых заболеваний у населения, так как эти заболевания возникают из-за избыточности, недостаточности или дисбаланса многих биологически значимых компонентов и их соотношений. В связи с этим в третьей главе исследована система «раствор — раствор» при физиологических показателях организма человека, где в качестве раствора выступают питьевые воды, желудочный сок, смесь питьевых вод и желудочного сока. Такой подход без упрощения системы позволил исследовать формы миграции химических элементов в системе «природные воды — желудочный сок» в условиях пониженной и повышенной кислотности, определить условия выпадения минеральных фаз, которые могут быть транспортированы из желудка в другие органы и ткани; выявить форму миграции урана, заменяющую кальций в костной ткани. Определить формы миграции канцерогенных или токсичных элементов (Ni^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}) при температурах и параметрах желудка.

Монография подготовлена авторским коллективом в составе: доктора геолого-минералогических наук С. И. Мазухиной (введение, главы 1–3, заключение), младшего научного сотрудника В. В. Максимовой (глава 1, 2), доктора геолого-минералогических наук К. В. Чудненко (глава 1, 3), доктора технических наук В. А. Маслбоева (глава 1, 2), кандидата географических наук С. С. Сандиминова (глава 1), кандидата химических наук С. В. Дрогобужской (глава 1–3), кандидата медицинских наук П. С. Терещенко (глава 3), кандидата геолого-минералогических наук В. И. Пожиленко (глава 1), научного сотрудника А. В. Гудкова (глава 1), сотрудников подразделений Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»: Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты (Россия), e-mail: simazukhina@mail.ru; Научно-исследовательский центр медико-биологических проблем адаптации человека в Арктике — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты (Россия), e-mail: tereshchenko.pash@mail.ru; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты (Россия), e-mail: drogosv@yandex.ru; Геологический институт — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты (Россия); Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск (Россия), e-mail: chud@igc.irk.ru.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-45-510640 р_а «Геохимическая оценка подземных вод Хибинского массива (возраст и идентификация происхождения подземных вод, химический состав, формы миграции элементов» и проект 18-05-60142 «Зоны интенсивного природопользования в российской Арктике в условиях изменения климата: природные и социальные процессы в долгосрочной перспективе»).

Глава 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ВЛИЯНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД БАЛТИЙСКОГО ЩИТА В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ

Состояние вопроса. Изучение взаимодействий в системе «вода — порода» как научное направление было заложено работами В. И. Вернадского и практически начало развиваться после публикации им книги «История природных вод» (1933 г.). Важное значение для его становления имело издание в 1965 г. книги американских ученых Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста «Растворы, минералы, равновесия», спустя три года опубликованной в переводе в нашей стране. Окончательно сформировалось оно с проведением в 1974 г., а затем регулярно раз в три года международных симпозиумов «Взаимодействие вода — порода» (WATER-ROCK INTERACTION), собирающих в последние годы до пятисот специалистов со всего мира. Последний такой симпозиум (WRI-16) по решению Генеральной ассамблеи был проведен в 2019 г. в г. Томске. Интерес ученых к проблеме взаимодействия воды с горными породами активно растет с каждым годом, с развитием этого научного направления связывается научный прогресс в таких областях знаний, как эволюция в окружающем мире, происхождение жизни, механизмы ускорения эволюционных процессов, эволюция гидросферы, природа усложнения, механизмы рудо- и нефтеобразования и др. Решение всех этих проблем находится на начальной стадии, но имеет большие перспективы в познании окружающего мира. Практическое значение исследований состоит в выяснении процессов и механизмов формирования химического состава вод как важнейшего природного ресурса, без которого невозможно существование самой жизни, в определении масштабов и поиске путей предотвращения растущего техногенного загрязнения гидросферы, рациональном использовании воды в питьевых, лечебных, промышленных, рекреационных целях и др. (Геологическая..., 2018). В связи с истощением запасов пресных вод и ухудшением их качества в результате антропогенного воздействия на экосистемы Арктики, вопросы изучения формирования качества поверхностных и подземных вод, их взаимодействия с горными породами, разработка основ их рационального использования и охраны имеют большое фундаментальное и прикладное значение.

В представленной работе значительное внимание уделено ФХМ процессов формирования вод в системе «вода — горная порода» как в естественных, так и в нарушенных человеческой деятельностью условиях Арктической зоны РФ. Нами рассмотрены процессы взаимодействия вод с породами ЛГП и его обрамления, Хибинского массива и его ближайшего обрамления, гранитоидов террейна Инари района Северной Фенноскандии.

Материалы и методы

В работе использованы опубликованные источники, материалы отчетов, выполнявшихся в рамках научно-исследовательских программ, а также результаты химического анализа проб воды, отобранных в процессе выполнения задач по гранту РФФИ 17-45-510640p_a. Основным методом исследования

является метод физико-химического (термодинамического) моделирования, реализованный в ПК «Селектор», разработанном под руководством профессора И. К. Карпова (Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, г. Иркутск). ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных, модулем формирования моделей различной сложности. Используемый алгоритм (Чудненко, 2010) позволяет производить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохимических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма. С помощью ПК можно исследовать как многокомпонентные гетерогенные системы, так и мегасистемы, состоящие из взаимодействующих систем (резервуаров), связанных между собой и окружающей средой потоками вещества и энергии. В настоящей работе ПК используется для моделирования в системе «вода — порода». В течение 2012–2015 гг. Геологическим институтом КНЦ РАН проводились исследования по определению содержания изотопов водорода ($\delta^2\text{H}$, ‰) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$, ‰) в скважинах, находящихся в пределах Хибинского массива и его ближайшего обрамления. Также в разные сезоны (весенний, осенний, летний и зимний) исследовались метеорные воды (снег, дождь), воды открытых водоемов и тающих снежников, находящихся в районах скважин (Гудков и др., 2015). В 2017 г. были отобраны пробы из скважин водозаборов «Предгорный», «Центральный» и в долине р. Малой Белой. Мониторинг поверхностных и подземных вод был выполнен с определением полного гидрохимического состава вод на современном уровне с привлечением высокоточных методов анализа (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

На основании разработанных ранее методик (Мазухина, 2012), данных мониторинга химического состава поверхностных вод и исследования химического состава пород было проведено ФХМ (ПК «Селектор»), в которое включено 34 независимых компонента (Al-B-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-Fe-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-Ni-Pb-V-Ba-Co-Cr-Hg-As-Cd-H-O-e), 996 зависимых компонентов, в том числе в водном растворе — 369, в газовой фазе — 76, жидких углеводородов — 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ — 440. Набор твердых фаз мультисистемы сформирован с учетом минерального состава кристаллических пород Фенноскандинавского (Балтийского) щита.

1.1. Оценка породного и антропогенного влияния на химический состав озер Фенноскандии

Основная задача данного раздела — оценка влияния химического состава пород северо-восточной части Балтийского щита на формирование химического состава поверхностных вод (оз. Инари, р. Паз, малых озер) с помощью ФХМ.

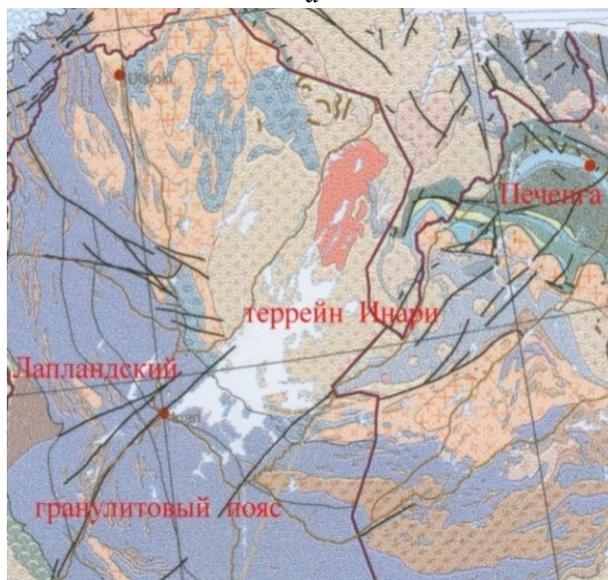
Географическое положение и геология. Река Паз (Патсойоки) является крупнейшей рекой Северной Фенноскандии и протекает по территории трех государств — Финляндии, России и Норвегии. Она берет свое начало от озера Инари, в которое впадает большое количество ручьев и речек, стекающих с горного массива Северной Финляндии (возвышенность Маанселькя). Наиболее

значительные из них — Камасйоки с притоком Киелайоки, Васкойоки, Лемменйоки, Ивалойоки с притоками Репойоки и Толосйоки (рис. 1.1, *а*).

В пределах водосбора притоков, питающих оз. Инари и р. Паз в ее верхнем течении, расположены в основном разнообразные раннедокембрийские метаморфические и интрузивные породы ЛПП и его обрамления и в меньшей степени разнообразные гнейсы и мигматиты с реликтами амфиболитов, гранито-гнейсы, плагио- и плагиомикроклиновые граниты и кварцевые диориты террейна Инари (рис. 1.1, *б*) (Geological map, 2001; Hörmann et al., 1980; Meriläinen, 1976).



а



б

Рис. 1.1. Схематическая карта района оз. Инари (<http://i57.photobucket.com>) (*а*) и фрагмент геологической карты района оз. Инари (Geological map, 2001) (*б*)

Кристаллические породы почти везде перекрыты рыхлыми четвертичными образованиями разной мощности (от десятков сантиметров до десятков и более метров). Это частично переотложенные (перемещенные) продукты физического выветривания кристаллических пород, а также разнообразные гляциальные, флювиогляциальные и межстадиальные (межледниковые), болотные, озерные и другие образования. Поверхностные (атмосферные) и трещинные воды в той или иной мере и в разной продолжительности по времени соприкасаются с вышеперечисленными кристаллическими и рыхлыми образованиями. Учесть влияние химического состава рыхлых образований на состав вод практически невозможно, тем более что такие данные отсутствуют. Этим влиянием можно условно пренебречь, если исходить из положения, что средний состав переотложенных дезинтегрированных и рыхлых образований будет соответствовать усредненному составу кристаллических пород региона, за счет разрушения которых они образовались. Поэтому в дальнейших исследованиях учитывается химический состав только кристаллических пород, распространенных в области водосбора речных систем, питающих оз. Инари.

Для ФХМ были сделаны две выборки химических анализов наиболее распространенных пород, слагающих площадь водосбора, с учетом их процентного соотношения. Поскольку область водосбора преобладающего большинства водотоков, питающих оз. Инари, сложена породами ЛГП и его обрамления, то это будет главная выборка (условное влияние их состава на химический состав вод около 80 %). В эту выборку входят пироксен-, кордиерит-, силлиманит-, биотит-, гранатсодержащие гранулиты основного, среднего и кислого составов при преобладании последних (табл. 1.1) (Eskola, 1952).

Таблица 1.1

Химический состав гранулитов Лапландского гранулитового пояса, %

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	48,39	48,73	51,60	52,03	59,21	76,85	62,38	52,11	58,10
TiO ₂	2,08	3,70	0,37	2,27	2,01	0,33	0,64	0,77	0,35
Al ₂ O ₃	12,88	11,78	16,59	16,39	17,51	12,96	17,66	18,08	21,22
Fe ₂ O ₃	2,83	5,67	0,50	0,82	1,93	–	1,50	1,04	0,91
FeO	11,63	11,32	6,37	9,13	4,49	1,22	3,71	9,19	6,83
MnO	0,33	0,28	0,08	0,17	0,06	0,03	0,32	0,07	0,11
MgO	6,85	4,61	14,42	7,04	3,81	0,11	3,27	8,37	2,43
CaO	11,84	9,13	8,03	8,78	5,87	3,32	4,52	5,20	7,05
Na ₂ O	2,09	3,33	1,32	2,14	3,26	3,60	3,46	2,93	2,38
K ₂ O	0,45	0,77	0,48	1,21	1,86	1,08	1,58	1,63	0,90
P ₂ O ₅	0,17	0,13	0,00	0,06	0,05	0,09	0,43	–	0,04
S	–	0,21	0,12	0,04	0,15	–	–	–	0,11
H ₂ O ⁺	0,59	0,28	0,30	0,30	0,30	0,27	0,30	0,38	0,34
H ₂ O ⁻	0,06	0,06	0,04	0,05	0,06	0,09	0,06	0,04	0,08
Σ	100,19	100,00	100,22	100,43	100,54	99,86	99,83	99,81	100,84

Окончание таблицы 1.1

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	49,83	59,50	72,52	72,70	68,01	78,75	73,98	76,13	80,67	85,46
TiO ₂	1,39	0,20	2,01	След	1,39	0,23	След	0,21	0,42	0,63
Al ₂ O ₃	18,35	16,90	12,58	16,20	16,25	12,20	14,93	11,32	10,17	6,44
Fe ₂ O ₃	2,88	3,30	0,04	–	1,46	0,49	0,26	0,64	0,74	0,64
FeO	16,78	9,90	5,05	1,36	3,32	0,46	0,34	3,07	1,93	2,51
MnO	0,25	0,20	0,04	0,02	0,07	След	0,00	След	След	0,03
MgO	6,86	4,20	2,02	0,05	1,55	0,02	0,36	1,86	1,14	0,78
CaO	1,32	1,90	1,24	1,54	3,36	0,48	1,92	1,33	0,93	1,10
Na ₂ O	1,09	1,40	1,94	3,18	2,89	3,65	3,14	2,16	1,47	1,60
K ₂ O	1,09	1,80	2,30	5,19	2,04	3,89	5,07	3,51	2,41	1,02
P ₂ O ₅	След	–	0,00	–	0,00	0,00	0,00	След	След	0,04
S	–	0,20	–	0,04	0,09	–	–	–	–	–
H ₂ O ⁺	0,80	0,25	0,23	0,15	0,18	0,20	0,10	0,45	0,15	0,24
H ₂ O ⁻	0,05	0,05	0,04	0,02	0,09	0,08	0,01	0,05	0,05	0,04
Σ	100,69	99,80	100,00	100,45	100,70	100,45	100,11	100,73	100,08	100,53

Ко второй выборке относятся гнейсы, мигматиты, гранито-гнейсы, граниты и кварцевые диориты (табл. 1.2) (Meriläinen, 1976), характерные для террейна Инари (условное влияние их состава на химический состав вод около 20 %).

Таблица 1.2

Химический состав пород террейна Инари, %

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	68,64	73,67	64,62	67,37	74,47	51,81	51,23
TiO ₂	0,58	0,16	0,39	0,74	0,23	1,28	1,31
Al ₂ O ₃	15,42	13,92	14,15	13,37	13,18	13,62	14,38
Fe ₂ O ₃	0,75	0,51	2,22	1,31	1,24	2,66	3,11
FeO	3,28	1,00	4,70	2,85	1,28	10,16	8,42
MnO	0,04	0,04	0,11	0,08	0,05	0,24	0,21
MgO	2,15	0,26	2,93	1,95	0,41	5,90	6,99
CaO	1,56	1,19	6,07	6,78	2,40	10,27	9,97
Na ₂ O	3,34	3,44	3,18	4,03	4,16	2,02	2,69
K ₂ O	2,43	5,01	0,68	0,30	1,82	0,42	0,60
P ₂ O ₅	0,08	0,04	0,11	0,22	0,04	0,13	0,14
CO ₂	0,00	0,00	0,04	–	–	–	–
H ₂ O ⁺	1,42	0,48	0,44	–	–	–	–
H ₂ O ⁻	0,12	0,03	0,06	–	–	–	–
H ₂ O+ CO ₂	–	–	–	0,94	–	–	–
Σ	99,81	99,75	99,70	99,94	–	–	–

Примечание. 1 — биотитовый гнейс; 2 — плагио-микроклиновые граниты; 3 — кварцевые диориты; 4 — амфиболовый гнейс; 5 — кварц-полевошпатовые гнейсы (средний состав по одиннадцати анализам) (Meriläinen, 1976). 6–7 — амфиболиты и меланократовые амфиболовые гнейсы (средние составы) (Hörmann et al., 1980).

Река Паз (Патсойоки) на всем протяжении соответствует природному для вод Кольского Севера порядку распределения основных ионов ($\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$) и относится к классу гидрокарбонатных (Puro-Tahvanainen et al., 2011; Сандимиров, 2012; Ylikörkkö et al., 2015). Формирование химического состава вод связано с выветриванием горных пород, которое в условиях земной поверхности обусловлено климатом, литологией, рельефом, временем, циклами смачивания и высыхания, деятельностью человека. Но все эти факторы могут быть описаны основными термодинамическими параметрами: температурой, давлением, химическим и минеральным составом пород и временем взаимодействия воды с породой.

Результаты и обсуждение

Изучены процессы формирования поверхностных вод в системе «вода — порода — атмосфера» в зависимости от степени взаимодействия (ξ) пород с водными растворами в открытых условиях — 100 кг атмосферы, 1 000 кг воды, $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар, порода (100 г) — средний состав: 1) породы террейна Инари (табл. 1.3); 2) гранулиты ЛГП (табл. 1.4); учитывались кларковые концентрации S, C, F, Zn, Ni, Pb, Cu (Виноградов, 1962) с целью определения их влияния на процессы формирования химического состава водных растворов, коэффициенты водной миграции (Перельман, 1989).

Таблица 1.3

Компьютерный аналог состава поверхностных вод и новообразованных фаз в результате взаимодействия «вода — порода — атмосфера» ($T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар) (террейн Инари)

ξ	$\text{Al}_{\text{общ.}}$	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-
<i>Состав поверхностных вод, мг/л</i>							
1	1,21E-05	0,25713	0,17001	0,18375	0,10983	0,2393	0,12
0,8	1,11E-05	0,40738	0,2682	0,29153	0,174	0,37893	0,19019
0,6	1,13E-05	0,61701	0,2903	0,4957	0,27561	0,5998	0,30142
0,4	1,26E-05	0,95834	0,27787	0,83114	0,4364	0,94869	0,47772
0,2	1,55E-05	1,513	0,25892	1,3625	0,69057	1,4986	0,75712
0	2,09E-05	2,3918	0,23182	2,2039	1,0918	2,3629	1,1999
ξ	HCO_3^-	Sr^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	$\text{P}_{\text{общ.}}$	Ni^{2+}	pH
1	1,5487	0,004499	0,000197	0,000595	0,007735	7,96E-05	6,65
0,8	2,4375	0,007129	0,000307	0,00094	0,01226	0,000126	6,85
0,6	3,6873	0,011296	0,000477	0,00148	0,006286	0,000201	7,04
0,4	5,6436	0,017897	0,000722	0,002323	0,001253	0,000318	7,24
0,2	8,7626	0,028349	0,001032	0,003616	0,000259	0,000504	7,45
0	13,694	0,044889	0,001298	0,005553	4,83E-05	0,000799	7,69
<i>Минеральный состав новообразованных фаз, моль</i>							
ξ	MnO_2	FeO(OH)	Msc	Apt	Mnt	SiO_2	
1	9,51E-05	0,00516	0	0	0,011793	0,00538	
0,8	0,000151	0,008178	3,2E-05	0	0,018649	0,046849	
0,6	0,000239	0,012961	0,003497	0,000141	0,025119	0,11851	
0,4	0,000379	0,020542	0,010204	0,000318	0,03381	0,23412	
0,2	0,0006	0,032557	0,020814	0,000522	0,047609	0,41703	
0	0,000952	0,051599	0,037554	0,000832	0,069576	0,70738	

Примечание. Соответствует анализу 1–5 (табл. 1.2).

Таблица 1.4

Компьютерный аналог состава поверхностных вод и новообразованных фаз в результате взаимодействия «вода — порода — атмосфера» при $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $P = 1\text{ бар}$ (гранулиты ЛГП)

ξ	Al _{общ.}	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
<i>Состав поверхностных вод, мг/л</i>							
1	1,38E-05	0,30688	0,25157	0,10925	0,12992	0,35287	0,16
0,8	1,13E-05	0,48617	0,26938	0,20545	0,20581	0,55869	0,25358
0,6	1,11E-05	0,72093	0,27049	0,36469	0,32595	0,88419	0,40189
0,4	1,22E-05	1,1196	0,26077	0,61993	0,516	1,398	0,63695
0,2	1,49E-05	1,7671	0,24251	1,0251	0,81628	2,2073	1,0095
0	1,98E-05	2,7923	0,22009	1,6656	1,2899	3,4774	1,5999
	HCO ₃ ⁻	Sr ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	pH
1	1,5205	0,004499	0,00056	0,000794	0,00019831	0,00095	6,64
0,8	2,2779	0,007129	0,000879	0,001254	0,00031521	0,001505	6,82
0,6	3,3812	0,011297	0,001366	0,001977	0,00050058	0,002386	6,99
0,4	5,1659	0,017899	0,002082	0,003105	0,00079457	0,003782	7,20
0,2	8,0145	0,028353	0,003027	0,004843	0,0012603	0,005993	7,41
0	12,523	0,044899	0,003937	0,007463	0,0019987	0,009499	7,64
<i>Минеральный состав новообразованных фаз, моль</i>							
ξ	MnO ₂	FeO(OH)	Msc	Apt	Mnt	SiO ₂	
1	0,000175	0,009422	0,00171	—	0,01028	2,13E-05	
0,8	0,000277	0,014933	0,006018	—	0,012034	0,041507	
0,6	0,00044	0,023668	0,013539	0,00024557	0,013921	0,11114	
0,4	0,000697	0,037511	0,025753	0,00049849	0,016533	0,22171	
0,2	0,001104	0,059451	0,045184	0,00081288	0,020578	0,39695	
0	0,00175	0,094224	0,075813	0,001293	0,027205	0,67492	

Примечание. MnO₂ — пиролюзит; FeO(OH) — гётит; Msc — мусковит; Apt — фтор-апатит; Mnt — монтмориллонит; SiO₂ — аморфный кремнезем.

В таблице 1.5 представлены результаты моделирования химического состава вод верхнего (исток из оз. Инари) течения р. Паз.

Таблица 1.5

Аналитические данные и компьютерный аналог химического состава истока р. Паз из оз. Инари (мг/л)

Параметр	Анализ	Модель	Параметр	Анализ	Модель	Параметр	Анализ	Модель
1	2	3	4	5	6	7	8	9
T		25	K	0,38	3,80E-01	Si	0,00211	2,11E-03
P		1	K ⁺		3,80E-01	SiO ₂		1,57E-03
pH	7,06	7,0628	KCl		1,12E-07	HSiO ₃ ⁻		6,07E-06
Eh		0,799287	KHSO ₄		9,08E-14	H ₄ SiO ₄		4,71E-03
Al	0,0089	8,90E-03	KOH		2,32E-08	Sr	0,0185	1,85E-02
AlO ₂ ⁻		8,79E-03	KSO ₄ ⁻		2,48E-04	Sr ²⁺		1,84E-02

Окончание таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
HAIO ₂		2,17E-03	Mg	1,05	1,05E+00	SrOH ⁺		1,27E-08
Al(OH) ₂ ⁺		3,59E-06	Mg ²⁺		1,04E+00	SrCO ₃		2,21E-06
Al(OH) ₂ ⁺		1,33E-04	MgOH ⁺		4,26E-05	SrHCO ₃ ⁺		9,44E-05
Al(OH) ₃		1,99E-03	MgCO ₃		3,34E-04	SrCl ⁺		7,66E-07
Al(OH) ₄ ⁻		1,11E-02	Mg(HCO ₃) ⁺		7,16E-03	Zn	0,001	1,00E-03
AlSO ₄ ⁺		1,11E-10	MgCl ⁺		1,01E-04	Zn ²⁺		8,58E-04
Al(SO ₄) ₂ ⁻		2,69E-13	MgSO ₄		2,23E-02	ZnCl ⁺		1,09E-07
Al ³⁺		1,71E-08	MgHSiO ₃ ⁺		6,19E-09	ZnCl ₂		9,07E-12
Ca	2,65	2,65E+00	Mn	0,0017	1,70E-03	ZnCl ₃ ⁻		3,33E-16
Ca ²⁺		2,64E+00	Mn ²⁺		1,70E-03	ZnOH ⁺		1,79E-04
CaOH ⁺		6,37E-06	Mn ³⁺		1,86E-15	ZnO		1,65E-07
CaCO ₃		1,36E-03	MnOH ⁺		6,08E-07	HZnO ₂ ⁻		3,61E-10
Ca(HCO ₃) ⁺		1,33E-02	MnO		1,83E-11	Ni	0,0005	5,00E-04
CaHSiO ₃ ⁺		6,18E-09	MnSO ₄		9,68E-06	Ni ²⁺		5,00E-04
CaCl ⁺		1,35E-04	MnCl ⁺		1,07E-07	NiOH ⁺		1,16E-07
CaCl ₂		4,69E-09	CO ₃ ²⁻		6,02E-03	NiO		1,66E-10
CaSO ₄		2,88E-02	HCO ₃ ⁻	11,3	1,12E+01	HNiO ₂ ⁻		1,22E-13
Cu	0,0006	6,00E-04	HNO ₂		1,58E-08	PO ₄ ³⁻	0,001	2,38E-09
Cu ⁺		7,87E-15	NO ₂ ⁻		1,06E-04	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻		2,96E-14
Cu ²⁺		5,28E-04	HNO ₃		3,58E-11	H ₂ PO ₄ ⁻		5,90E-04
CuOH ⁺		9,11E-05	NO ₃ ⁻	0,011	1,10E-02	H ₃ PO ₄		7,59E-09
HCuO ₂ ⁻		3,45E-10	NH ₄ ⁺	0,043	4,30E-02	HPO ₄ ²⁻		4,27E-04
CuCl		1,45E-16	Na	1,42	1,42E+00	P ₂ O ₇ ⁴⁻		4,98E-16
CuCl ⁺		1,08E-07	Na ⁺		1,42E+00	HP ₂ O ₇ ³⁻		8,77E-14
CuCl ₂		6,49E-13	NaOH		1,80E-07	Ar		5,06E-01
Fe	0,0195	1,95E-02	NaAlO ₂		1,32E-07	HCl		3,35E-08
Fe ²⁺		2,97E-12	NaCl		3,24E-05	HClO		1,12E-16
FeSO ₄		1,76E-14	NaSO ₄ ⁻		9,18E-04	Cl ⁻	1,94	1,94E+00
Fe(OH) ₃		2,65E-03	NaHSiO ₃		3,31E-08	Pb	0,00034	3,40E-04
FeSO ₄ ⁺		7,39E-12	CO ₂		1,52	Pb ²⁺		4,03E-05
Fe(OH) ₄ ⁻		2,11E-04	N ₂		1,43E+01	PbCl ⁺		6,94E-08
Fe ³⁺		1,03E-11	O ₂		8,29	PbCl ₂		1,58E-11
FeOH ²⁺		9,57E-07	HSO ₄ ⁻		2,09E-05	PbCl ₃ ⁻		4,73E-16
FeOH ⁺		2,17E-14	SO ₄ ²⁻	2,58	2,54E+00	PbOH ⁺		3,24E-04
FeO ⁺		3,85E-03				PbO		7,28E-08
HFeO ₂		2,38E-02				HPbO ₂ ⁻		8,87E-12
FeO ₂ ⁻		6,69E-05						

Сопоставление результатов моделирования с результатами мониторинга истока р. Паз (табл. 1.3–1.5) свидетельствует, что химический состав вод оз. Инари, а также верхнего течения р. Паз сформирован в результате взаимодействия поверхностных, грунтовых и трещинных вод с гранулитам ЛГП, а также гнейсами, диоритами и гранитоидами террейна Инари района Северной Фенноскандии.

Химический состав р. Паз в нижнем течении может меняться в результате антропогенного влияния и выветривания метаморфизованных вулканогенно-осадочных пород Печенгской структуры.

Малые озера. Площади водосбора малых озёр, находящихся к северо-востоку от оз. Инари, небольшие (рис. 1.2) и расположены в пределах плагио-микроклиновых гранитов массива Вайноспаа (озеро 2) и частично в пределах террейна Инари (озера 1 и 3), сложенного биотитовыми и амфиболовыми гнейсами и мигматитами с реликтами амфиболитов.

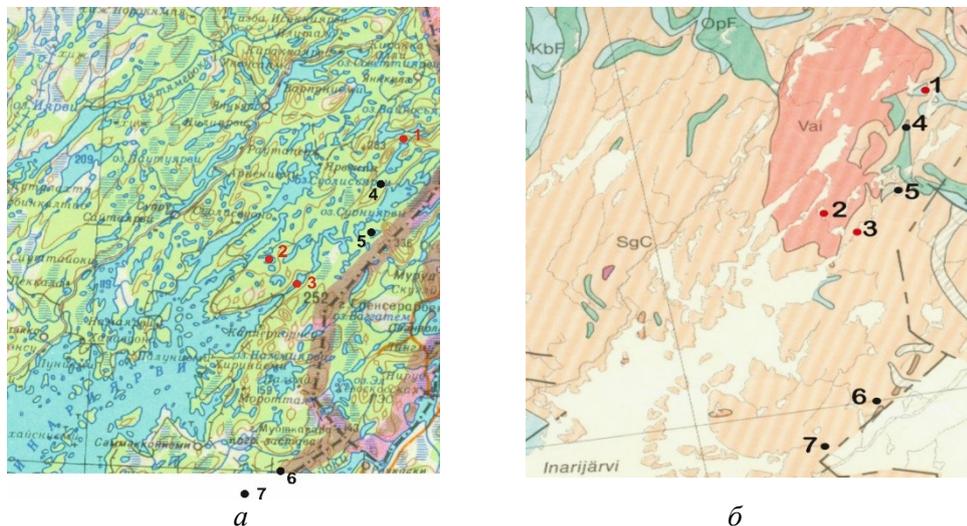


Рис. 1.2. Положение точек отбора проб воды на фрагменте топографической карты Северной Финляндии (Топографическая..., 1993) (а); положение точек отбора проб воды на фрагменте геологической карты Северной Финляндии (Geological..., 1987) (б): KbF — Куорбоайви формация; OpF — Опукасярви формация; SgC — гнейсовый комплекс Севетти; Vai — интрузивный массив (батолит) Вайноспаа (Vainospää): 1 — оз. Lampi 222, 2 — оз. Harrijarvi, 3 — оз. Pitka-Surnujarvi, 4 — оз. Aittajarvi, 5 — оз. Mellalompolo, 6 — оз. Kantojarvi, 7 — оз. Suovaselkajarvi

В таблице 1.6 представлен химический состав гранитов массива Вайноспаа (Vainospää) (Heilimo et al., 2009, appendix I).

Таблица 1.6

Химический состав гранитов массива Вайноспаа, %

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	72,5	74,9	74	74,6	74	73,5	73,1	73,7	70,5	70,5	69,5	74,3
Al ₂ O ₃	14	13,7	13,8	13,7	13,7	13,5	14,8	13,9	15,1	14,6	14,8	13,5
FeO	2,19	1,01	1,42	1,2	1,47	2,22	1,23	1,57	2,29	2,36	3,04	1,53
MnO	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	0,05	0,01
MgO	0,58	0,19	0,19	0,19	0,2	0,69	0,32	0,45	0,63	0,66	0,7	0,16
CaO	0,79	1,38	1,11	1,02	1,12	0,21	1,4	0,89	1,85	1,64	1,72	1,26
Na ₂ O	3,62	3,86	3,46	3,42	3,41	3,6	4,5	3,85	4,18	4,31	3,78	3,63
K ₂ O	5,07	4,32	5,4	5,38	5,48	5,49	4,02	4,83	4,32	4,49	4,08	4,81
P ₂ O ₅	0,09	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	0,06	0,05	0,11	0,17	0,14	0,03

Процессы формирования поверхностных вод в системе «вода — порода — атмосфера» рассматривались в зависимости от степени взаимодействия (ξ) пород с водными растворами в открытых условиях — 100 кг атмосферы, 1 000 кг воды, $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар, порода (100 г).

Исходя из расположения точек отбора проб и состава пород площади водосбора было определено разное соотношение пород, влияющих на химический состав вод: в точке 1 — граниты массива Вайноспаа (табл. 1.6) и породы террейна Инари (табл. 1.2, анализы 6–7) в соотношении 50 : 50; в точке 2 — граниты массива Вайноспаа (табл. 1.6, средний состав); в точке 3 — граниты массива Вайноспаа (табл. 1.6) и породы террейна Инари (табл. 1.2, анализы 1–5) в соотношении 50 : 50. Также учитывались кларковые концентрации S, C, F, Cu, Ni (Виноградов, 1962) с целью определения их влияния на процессы формирования химического состава водных растворов, коэффициенты водной миграции (Перельман, 1989).

Анализ результатов моделирования (табл. 1.7) и среднего гидрохимического состава озер (в мг/л: Ca — 1,4, Mg — 1,5, Na — 0,5, K — 0,2, HCO_3^- — 4,5, SO_4^{2-} — 2,0, Cl — 1,2, Cu — 0,0011, Ni — 0,0008, pH = 6,7) (Catalogue..., 2008; Экологический..., 2009; Environmental..., 2015) позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 1.7

Компьютерный аналог состава поверхностных вод, значений pH и новообразованных фаз (моль) в результате взаимодействия «вода — порода — атмосфера» при $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар (граниты массива Вайноспаа и породы террейна Инари (в соотношении 50 : 50))

ξ	Al^{3+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Cl	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cu^{2+}	Ni^{2+}
	<i>Состав поверхностных вод, мг/л</i>									
1	1,3E-05	0,40	0,19	0,15	0,21	0,08	0,1	2,66	0,0002	8E-05
0,8	1,3E-05	0,63	0,21	0,26	0,33	0,13	0,16	4,11	0,00032	0,00013
0,6	1,4E-05	0,99	0,2	0,45	0,52	0,2	0,25	6,36	0,0005	0,0002
0,4	1,8E-05	1,56	0,18	0,74	0,82	0,32	0,39	9,94	0,0008	0,00032
0,2	2,6E-05	2,47	0,16	1,2	1,3	0,5	0,61	15,59	0,00126	0,0005
0	4E-05	3,9	0,14	1,94	2,05	0,8	0,97	24,46	0,002	0,0008
ξ	MnO_2	FeO(OH)	Msc	Apt	Mnt	SiO_2	pH			
	<i>Минеральный состав новообразованных фаз, моль</i>									
1	0,00018	0,00952	0,00075	0	0,01086	4,6E-05	6,89			
0,8	0,00028	0,01509	0,00366	3,2E-05	0,01404	0,03615	7,09			
0,6	0,00045	0,02391	0,00913	0,00013	0,01796	0,10122	7,29			
0,4	0,00072	0,0379	0,01776	0,00023	0,02421	0,20435	7,52			
0,2	0,00113	0,06007	0,03147	0,00037	0,0341	0,36788	7,76			
0	0,0018	0,0952	0,05294	0,00058	0,0501	0,62626	8,04			

Выводы

В результате выполненного термодинамического моделирования установлено, что формирование химического состава поверхностных вод происходит в результате взаимодействия атмосферных осадков с интрузивными

и осадочными породами Северной Фенноскандии, содержащими кларковые концентрации S, C, F, Zn, Ni, Pb, Cu. Результаты моделирования подтверждают, что формирование поверхностных вод происходит в рамках рассматриваемой системы как результат взаимодействия «вода — порода — атмосфера».

1.2. Химический состав подземных вод Апатитско-Кировского района

Хибинский щелочной массив располагается в центральной части Кольского полуострова, между двумя крупными, вытянутыми в меридиональном направлении озерами — Имандра и Умбозеро. Характерной особенностью Хибинского массива, имеющего кольцевое строение, является то, что свыше 90 % его площади (1327 км²) занимают нефелиновые сиениты, главнейшие разновидности которых представлены хибинитами (внешнее разорванное кольцо) и фойяитами (ядро массива). Нефелиновые сиениты на 40–60 % состоят из полевого шпата и на 30–40 % из нефелина. В уртитях количество нефелина достигает 75–90 %, в ийолитах — 50–60 %. Возраст массива, установленный по рубидий-стронциевой систематике, составляет 365 ± 13 млн лет (Икорский, 1967; Когарко и др., 1983; Икорский и др., 1992).

Известно, что нефелиновые сиениты — это особый тип породы, пересыщенный щелочными, летучими и редкими элементами, который характеризуется обилием легкорастворимых минералов: карбонатов, фосфатов, фторидов и др. Состав летучих компонентов включает в себя, прежде всего, F₂, Cl₂, S, а также NH₃, H₂, CH₄, He, Ar. Фтор, хлор, сера, водород входят в структуру кристаллической решетки апатита, другие компоненты находятся в газовых и газовой-жидких включениях или захвачены субмикроскопическими механическими дефектами (Минералогия..., 1978).

Особенности Хибинского массива. Наличие структурных особенностей Хибинского массива, зон трещиноватости, расчлененного рельефа и значительных перепадов высот в областях водосбора обусловили появление большого количества родников. Они расположены как на склонах долин, так и в долинах и даже в прилегающих, присклоновых («прихибинских»), рыхлых образованиях, в разной степени удаленных от Хибинского массива, мощность которых в Прихибинье колеблется от первых сантиметров до 80 и более метров, наиболее максимальная — в скрытых эрозионных долинах.

Огромную роль в строении Хибинского массива играют конические и радиальные разрывные нарушения первого порядка (Онохин, 1975) и многочисленные разноориентированные разломы второго порядка (Шпаченко, Жиров, 2003). Наличие разрывных нарушений способствует накоплению трещинных подземных вод, длительность соприкосновения которых с вмещающими кристаллическими породами массива и продуктами их разрушения может достигать от года до нескольких десятков и даже тысяч лет (Гудков и др., 2014). Трещинные подземные воды в благоприятных условиях поступают в напорные водные горизонты, расположенные как в трещинных зонах, так и в рыхлых образованиях, смешиваясь с более молодыми водами, образовавшимися за счет атмосферных осадков.

К настоящему времени установлено, что в вертикальном разрезе массива различают три гидрогеологические подзоны: верхнюю (зона аэрации), среднюю и нижнюю. Взяв за основу схему движения поверхностных и подземных вод

(Шварцев, 2013), мы построили вертикальный разрез, присущий Хибинскому щелочному массиву (рис. 1.3).

Верхняя подзона, распространение которой повсеместно, целиком находится в сфере влияния местной гидрографической сети и активного воздействия климатических факторов. Мощность ее колеблется от нескольких метров в долинах и до 250–500 м на склонах. Средняя подзона характеризуется постоянным водонасыщением и преимущественно горизонтальным движением подземных вод к очагам разгрузки, соответствующим уровням местных речных долин и водоемов. Мощность ее от 300 м и более. Нижняя подзона трещинно-жильных вод, приуроченных к тектоническим трещинам и крупным разломам в глубоких частях массива, еще слабо изучена. Воды этой зоны, по-видимому, имеют восходящее движение, обладают большими напорами и значительной обводненностью. Фонтанирование некоторых скважин из нижней подзоны наблюдалось в Хибинах с глубины 700 и даже 960 м. В последнем случае восходящая вода имела температуру более 18 °С (Гидрогеология СССР, т. XXVII, 1971, с. 229–230). В 1961 г. при бурении скважины на берегу оз. Малый Вудъявр был установлен выход насыщенного содового раствора на поверхность из водоносного горизонта с глубины примерно 1000 м (Дудкин, Мазухина, 2001).

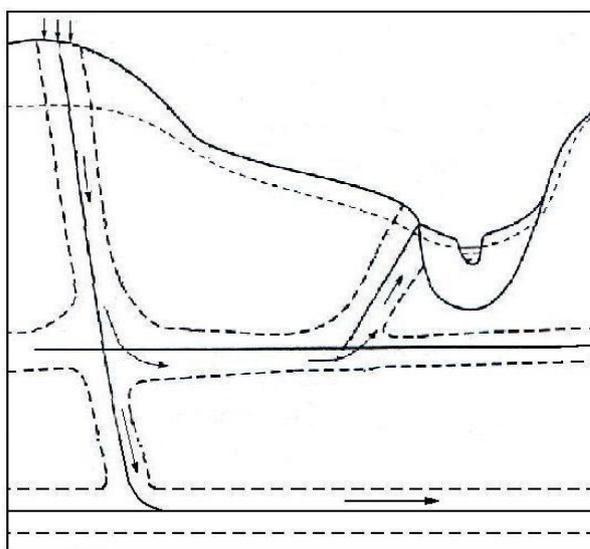


Рис. 1.3. Схема движения подземных вод:

 — направление движения подземных вод;
  — уровень подземных вод;
  — область питания подземных вод

Процессы формирования поверхностных и подземных вод в пределах Хибинского массива были рассмотрены нами в рамках физико-химической модели системы «вода — порода — атмосфера — углерод» (Мазухина, 2012; Калининков и др., 2014). Исходные данные — химические составы пород Хибинского массива и химические анализы атмосферных и поверхностных вод —

взяты из работ (Кухаренко и др., 1968; Хорн, 1972; Отчет..., 1999; Информационный..., 2004). Кроме того, учитывались кларковые концентрации S, Cl, F, C с целью определения их влияния на процессы формирования химического состава водных растворов (Кухаренко и др., 1968).

Химический состав Хибинского массива (Кухаренко и др., 1968) после нормирования на 100 % отвечает составу (%): SiO_2 — 53,12; Al_2O_3 — 21,22; Fe_2O_3 — 2,56; FeO — 1,58; MgO — 0,649; CaO — 1,80; Na_2O — 9,79; K_2O — 6,51; P_2O_5 — 0,288; MnO — 0,18; TiO_2 — 1,05; SrO — 0,126; SO_3 — 0,023; F — 0,123; Cl — 0,036; CO_2 — 0,14; H_2O — 0,798.

Формирование подземных вод. Подземные воды исследуемого района образуются в зонах свободного водообмена, формирующегося под влиянием дренирующего воздействия поверхностных вод и климатических факторов. Изучались месторождения подземных вод, расположенные на центральной дуге Хибинского массива (рис. 1.4), они приурочены к району развития дочетвертичных кристаллических пород и перекрывающих их рыхлых четвертичных отложений, мощность которых изменяется в пределах 10–60 м. Скважины подземных вод: 44, 25, 58 — долина озера Малый Вудъявр; 48, 49 — Олений ручей; 45, 46 — долина р. Кунийок; 516 — р. Кунийок.

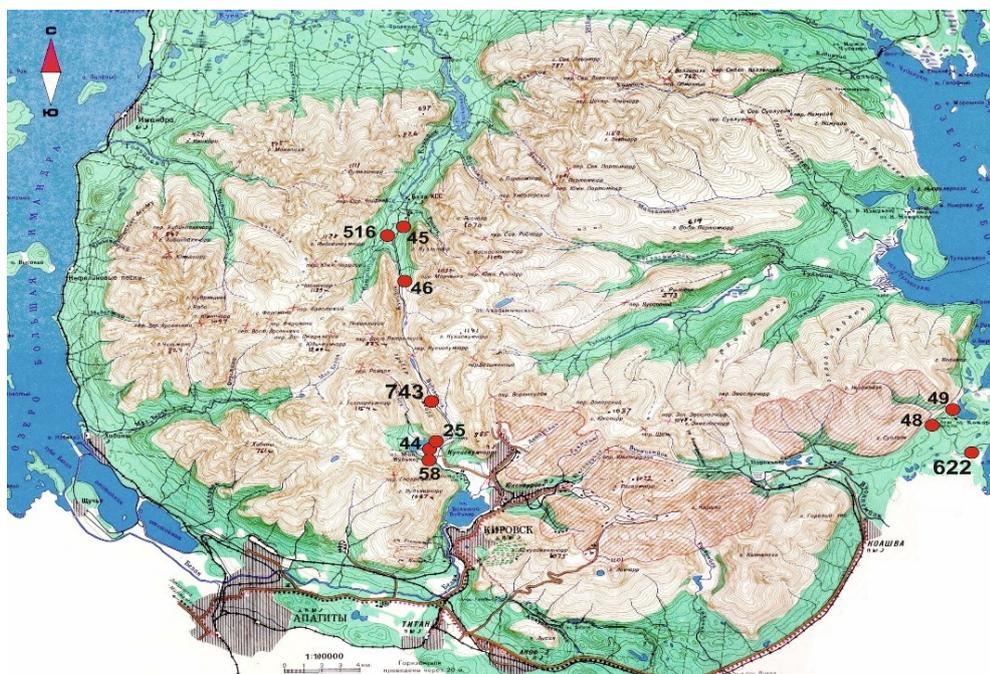


Рис. 1.4. Карта-схема Хибинского массива и места отбора поверхностных и подземных вод. Обозначения в тексте

На основании результатов мониторинга поверхностных и подземных вод была разработана резервуарная модель формирования подземных вод в системе «вода — порода — атмосфера» (рис. 1.5). Предполагалось, что сформированные поверхностные воды, опускаясь на глубину, реагируют с породой, что позволяет проследить процесс формирования и изменения химического состава вод

в подземном пространстве. Модель была верифицирована на месторождении в долине р. Кунийок (рис. 1.5, б).

Это месторождение подземных вод представлено двумя самоизливающимися скважинами, находящимися у подножия г. Куэльпорр, где также обнаружены апатитонефелиновые залежи руд с низким содержанием P_2O_5 (Минеральные..., 1981). Согласно разработанной нами резервуарной модели, воды р. Кунийок (1000 л) поступают в последующие (1–4) резервуары, представленные нижерасположенными породами, взаимодействуя с ними согласно заданной степени протекания процесса (соотношение вода — порода: 1,0, 0,8, 0,6, 0,2). Каждый из резервуаров содержит по 100 г породы, где порода — средний состав Хибинского массива (табл. 1.8).

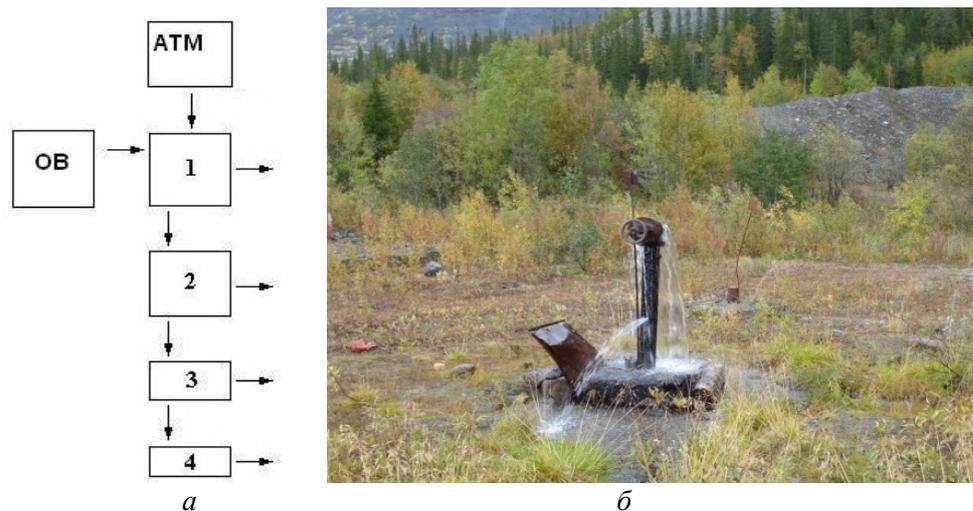


Рис. 1.5. Карта-схема расположения точек отбора поверхностных и подземных вод: а — принципиальная схема четырехрезервуарной имитационной модели взаимодействия «вода — порода — атмосфера», АТМ — атмосфера, ОБ — органическое вещество; б — скважина 46 в долине р. Кунийок (лето 2010 г.)

Скважина 45 расположена вблизи месторождения Куэльпорр. Ее воды характеризуются восстановительными условиями, тогда как в анализах скважины 46 наблюдались как окислительные, так и восстановительные условия. Резкое изменение окислительно-восстановительных условий в точке отбора возможно на границах окислительно-восстановительного барьера или при попадании кислорода в пробу воды в процессе отбора. Сравнивая величины содержаний HCO_3^- , рассчитанные с помощью ФХМ, и данные мониторинговых исследований, можно было бы предположить, что в водах скважины 46 преобладает окислительная обстановка, так как обычно в восстановительных условиях содержание гидрокарбоната несколько больше. Однако содержание растворенных форм железа и марганца свидетельствует о восстановительных условиях. Содержание Са по мере увеличения степени взаимодействия «вода — порода» должно возрастать, однако в скважинах 45 и 46 оно невелико (табл. 1.8). Среди новообразованных фаз обнаружены апатит, мусковит, аморфный кремнезем, MnO_2 , $Fe(OH)_3$. В работе (Линник, Набиванец, 1986) показано, что

продолжительность окисления Fe (II) в чистых растворах не превышает нескольких минут. Окисление Mn (II) в подобных условиях длится часами и даже сутками, при этом с увеличением pH водной среды его скорость резко возрастает. Отметим, что содержание железа, рассчитанное с помощью модели взаимодействия «вода — порода», совпадает с результатами химических анализов вод из скважины 46 (табл. 1.8). Следует обратить внимание на сравнительно высокие концентрации фтора (скважина 45). В связи с различной растворимостью фторидов натрия и кальция его содержание в водах зависит от величины соотношения Na/Ca, поэтому карбонатные HCO₃-Na воды благоприятны для извлечения фтора из пород и его накопления в водных растворах (Крайнов, Швец, 1980; Крайнов и др., 2004).

Результаты мониторинга 2010 г. (месторождение Куэльпорр, скважины 45, 46) оказались сопоставимы с результатами мониторинга 2001 г. по концентрациям Na (12,86 / 11,70), K (3,47 / 2,54), SO₄²⁻ (5,3 / 3,5), Ca (1,47 / 0,79) и с результатами моделирования формирования подземных вод (резервуар 4). Более того, концентрации кальция из вод скважины 46 оказались близки именно к результатам моделирования.

Как показано в работе (Шварцев, 2013), в эндогенные горные породы вода попадает разного состава и чаще всего отсутствуют как начальные, так и конечные этапы взаимодействия. При этом исключительную роль играет время взаимодействия. Геохимически степень протекания в физико-химических моделях интерпретируется как пространственно-временная координата (Карпов, 1981, с. 118), поэтому нами в качестве временной координаты выбрана величина ξ в каждом из резервуаров.

Нами была поставлена задача при неизменных начальных условиях (просачивание поверхностных вод вглубь массива) рассмотреть изменение химического состава подземных вод (табл. 1.8) в зависимости от различной степени взаимодействия «вода — порода» ($\xi = 1, 0,8, 0,2, 0$) в каждом резервуаре (табл. 1.9) и повышения температуры в третьем и четвертом резервуарах ($\xi = 1, 0,8, 0, -0,2$) (табл. 1.10).

Изменение ξ (0, -0,2) с увеличением температуры (10, 25 °C) в третьем и четвертом резервуарах соответственно приводит к изменению содержания (мг/л): Al ($3,69 \cdot 10^{-5}$, $1,19 \cdot 10^{-3}$), HCO₃⁻ (40,3; 70), Na (14,8; 26,5), Cl (3,19; 6,38), F (0,285; 0,661) с образованием новой фазы — мезолита, значения pH близки к 9 (табл. 1.10). В третьем резервуаре происходит изменение окислительно-восстановительных условий.

Рассмотрим изменения значений Eh, pH и Al по резервуарам в зависимости от степени взаимодействия «вода — порода» и температуры: 1 — данные табл. 1.8; 2 — данные табл. 1.9; 3 — данные табл. 1.10.

Рисунок 1.6 наглядно демонстрирует, как с изменением температуры и степени взаимодействия ξ окислительно-восстановительные условия меняются уже в третьем резервуаре. Анализ полученных результатов показывает, что время взаимодействия «вода — порода» (ξ) и температура оказывают основное влияние на изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений pH, увеличению концентраций HCO₃⁻, F, Al, переходу в раствор Fe, Mn и других поливалентных элементов.

Результаты моделирования (РМ) и данные мониторинга (ДМ) поверхностных
и подземных вод в долине р. Кунийок (516) (гора Куэльпорр, 2001 г.)

Параметр	ДМ	Резервуары				Подземные воды				
		1	2	3	4	ДМ (скв. 45)	РМ (скв. 45)	ДМ (скв. 46)	РМ (скв. 46)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T, °C		5	5	3	3		3		3	3
P, бар		1	2	2	3		3		3	3
pH	7,26	7,43	7,40	7,39	8,11	8,15	8,145	6,64	6,621	6,6811
Eh, В		0,810	0,811	0,812	-0,222		-0,25		0,844	-0,138
Al _{общ.} , мг/л		7,56E-06	7,33E-06	5,56E-06	1,34E-05	0,07	7,00E-02	0,24	2,40E-01	2,40E-01
C		3,53	4,15	5,16	7,30		7,14		10,3	11,5
Ca ²⁺	0,25	3,57E-01	5,14E-01	7,76E-01	1,46	0,4	3,95E-01	0,15	1,48E-01	1,48E-01
Mg ²⁺	0,4	4,36E-01	4,98E-01	5,99E-01	8,61E-01	0,7	6,90E-01	0,3	2,96E-01	2,96E-01
K ⁺	1,95	1,95	1,94	1,94	1,92		4,13	2,71	2,71	2,71
Na ⁺	5,22	5,95	7,12	9,04	14,1	14,37	14,4		12,6	12,6
Fe _{общ.}		7,00E-09	7,16E-09	5,83E-09	5,91E-02			0,07	7,00E-02	7,00E-02
Si ²⁺	0,016	2,66E-02	4,37E-02	7,17E-02	1,45E-01	0,016	1,59E-02	0,0076	7,57E-03	7,57E-03
CO ₂ ⁰	0,88	1,36	1,71	2,27	6,81E-01	0,88	6,05E-01	0,86	16,8	17,3
O ₂ ⁰		10,5	8,82	6,09					1,15	
HCO ₃ ⁻	17,67	16,0	18,7	23,0	36,0	35,99	35,3	28,04	29,1	34,6
F ⁻		2,25E-02	5,71E-02	1,14E-01	2,64E-01	1,55	1,55	0,76	6,41E-01	6,41E-01
Cl ⁻	0,78	9,64E-01	1,26	1,75	3,01	2,20	2,20	0,58	5,80E-01	5,80E-01
SO ₄ ²⁻	2,88	3,18	3,69	4,51	5,82	4,12	4,01		4,92	4,92
SiO ₂ ⁰		3,93	3,93	3,44	3,44		1,98		1,38	1,38
H ₄ SiO ₄ ⁰	9,18					12,25	9,00	8,49	6,27	6,27
P		3,78E-03	1,68E-03	7,13E-04	2,34E-05	0,03	3,00E-02			
Mn					1,23E-01	<0,001		0,0032	3,2E-3	3,2E-3

Окончание таблицы 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Твердые фазы, моль</i>										
SiO ₂		7,66E-02	1,12E-01	1,12E-01	3,85E-01		6,63E-02		2,27E-02	2,28E-02
FeS ₂					4,03E-03					1,20E-03
FeO(OH)		5,43E-03	1,13E-02	1,93E-02					1,25E-03	
FeCO ₃					3,89E-2					
Apt		9,48E-05	2,84E-04	4,92E-04	1,11E-3		3,21E-04			
Msc		1,39E-02	2,89E-02	4,93E-02	1,12E-01		8,65E-04		2,96E-03	2,96E-03
MnO ₂		2,53E-04	5,28E-04	9,00E-04					5,82E-05	

Примечание. Жирным шрифтом выделены соединения, элементы и их концентрации, для которых получена наилучшая сходимость результатов моделирования и данных мониторинга; Apt — апатит, Msc — мусковит. Глубина скважин 100 м.

Таблица 1.9

Результаты моделирования поверхностных вод (на примере р. Кунийок, 516)
с нижерасположенными породами Хибинского массива ($\xi = 1, 0,8, 0,2, 0$)

Параметр	ДМ	Резервуар, мг/л			
		1	2	3	4
$T, ^\circ\text{C}$		5	5	5	10
$P, \text{бар}$		1	2	2	3
pH	7,26	7,43	7,40	7,34	9,12
Eh, В		0,810	0,811	0,805	-0,333
$\text{Al}_{\text{общ.}}, \text{мг/л}$		7,56E-06	7,33E-06	6,94E-06	2,04E-04
$\text{C}_{\text{общ.}}$		3,53	4,15	6,70	10,8
Ca^{2+}	0,25	3,57E-01	5,14E-01	1,17	2,07
Mg^{2+}	0,4	4,36E-01	4,98E-01	7,51E-01	1,03E-01
K^+	1,95	1,95	1,94	1,93	1,04
Na^+	5,22	5,95	7,12	11,9	19,9
$\text{Fe}_{\text{общ.}}$		7,00E-09	7,16E-09	7,50E-09	2,01E-04
Sr^{2+}	0,016	2,66E-02	4,37E-02	1,14E-01	4,44E-02
CO_2^0	0,88	1,36	1,71	3,12	8,03E-02
O_2^0		10,5	8,82	1,96	
CH_4					2,85E-05
HS^-					1,69E-03
NH_3					4,59E-01
CO_3^{2-}		0,0123	0,0134	0,0185	2,29
HCO_3^-	17,7	16,0	18,7	29,6	52,3
F-		2,25E-02	5,71E-02	2,01E-01	4,38E-01
Cl-	0,78	9,64E-01	1,26	2,48	4,49
SO_4^{2-}	2,88	3,18	3,69	5,76	4,18E-03
$\text{SiO}_{2\text{общ.}}$		3,93	3,93	3,93	5,35
H_4SiO_4^0	9,18				
$\text{P}_{\text{общ.}}$		3,78E-03	1,68E-03	3,45E-04	8,59E-07
Mn^{2+}					7,35E-02
<i>Твердые фазы, моль</i>					
SiO_2		7,66E-02	1,12E-01	3,51E-01	4,55E-01
FeS_2					4,41E-02
$\text{FeO}(\text{OH})$		5,43E-03	1,13E-02	3,99E-02	
FeCO_3					3,47E-08
CaCO_3					1,97E-03
MnCO_3					2,24E-03
SrCO_3					1,93E-03
Apt		9,48E-05	2,84E-04	1,01E-03	1,86E-03
Msc		1,39E-02	2,89E-02	1,02E-01	1,80E-01
MnO_2		2,53E-04	5,28E-04	1,86E-03	
Смектиты					1,36E-02
Селадониты					3,02E-02

Таблица 1.10

Результаты моделирования поверхностных вод (на примере р. Кунийок)
с нижерасположенными породами Хибинского массива ($\xi = 1, 0,8, 0,-0,2$)

Параметр	ДМ (516)	Резервуар			
		1	2	3	4
T, °C		5	5	10	25
P, бар		1	2	2	3
pH	7,26	7,43	7,40	8,12	9,05
Eh, В		0,810	0,811	-0,236	-0,369
Al _{общ.} , мг/л		7,56E-06	7,33E-06	3,69E-05	1,19E-03
Собщ.		3,53	4,15	8,03	14,5
Ca ²⁺	0,25	3,57E-01	5,14E-01	1,55	1,48
Mg ²⁺	0,4	4,36E-01	4,98E-01	8,99E-01	2,03E-02
K ⁺	1,95	1,95	1,94	1,92	1,32
Na ⁺	5,22	5,95	7,12	14,8	26,5
Fe		7,00E-09	7,16E-09	4,27E-02	4,32E-05
Sr ²⁺	0,016	2,66E-02	4,37E-02	1,54E-01	3,53E-02
CO ₂ ⁰	0,88	1,36	1,71	6,15E-01	9,57E-02
O ₂ ⁰		10,5	8,82	—	
CH ₄				2,38E-10	4,08E-03
HS ⁻				1,97E-05	2,36E-02
NH ₃				2,73E-03	3,13E+00
CO ₃ ²⁻		0,0123	0,0134	0,176	3,77
HCO ₃ ⁻	17,7	16,0	18,7	40,3	70,0
F ⁻		2,25E-02	5,71E-02	2,85E-01	6,61E-01
Cl ⁻	0,78	9,64E-01	1,26	3,19	6,38
SO ₄ ²⁻	2,88	3,18	3,69	4,39	4,81E-04
SiO ₂ ⁰		3,93	3,93	5,35	1,12E+01
H ₄ SiO ₄ ⁰	9,18				
P		3,78E-03	1,68E-03	1,73E-05	1,16E-06
Mn				3,17E-02	3,26E-02
<i>Твердые фазы, моль</i>					
SiO ₂		7,66E-02	1,12E-01	5,00E-01	5,34E-01
FeS ₂				1,45E-02	5,27E-02
FeO(OH)		5,43E-03	1,13E-02	4,44E-02	
FeCO ₃					1,23E-06
CaCO ₃					8,87E-03
MnCO ₃					6,16E-03
SrCO ₃					3,16E-03
Apt		9,48E-05	2,84E-04	1,51E-03	2,90E-03
Msc		1,39E-02	2,89E-02	1,53E-01	2,46E-01
MnO ₂		2,53E-04	5,28E-04		
Смектиты					1,97E-02
Селадониты					6,39E-02
Мезолит					4,35E-02

Примечание. Смектиты Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, мезолит Na_{0,68}Ca_{0,66}(Al_{1,99}Si_{3,01}O₁₀)(H₂O)_{2,65}, селадониты KFeAlSi₄O₁₀(OH)₂. ДМ — данные мониторинга.

Подземные воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты (Хибинский..., 1972), поэтому усиленная эксплуатация водоносных скважин может привести (и чаще всего приводит) к «подсосу» некондиционных вод из глубины. Во избежание подобных результатов необходимо предусмотреть закачивание кислородсодержащих вод в скважины, предназначенные для питьевого водоснабжения (аэрацию воды) или использовать иные способы водоподготовки с учетом установленного факта.

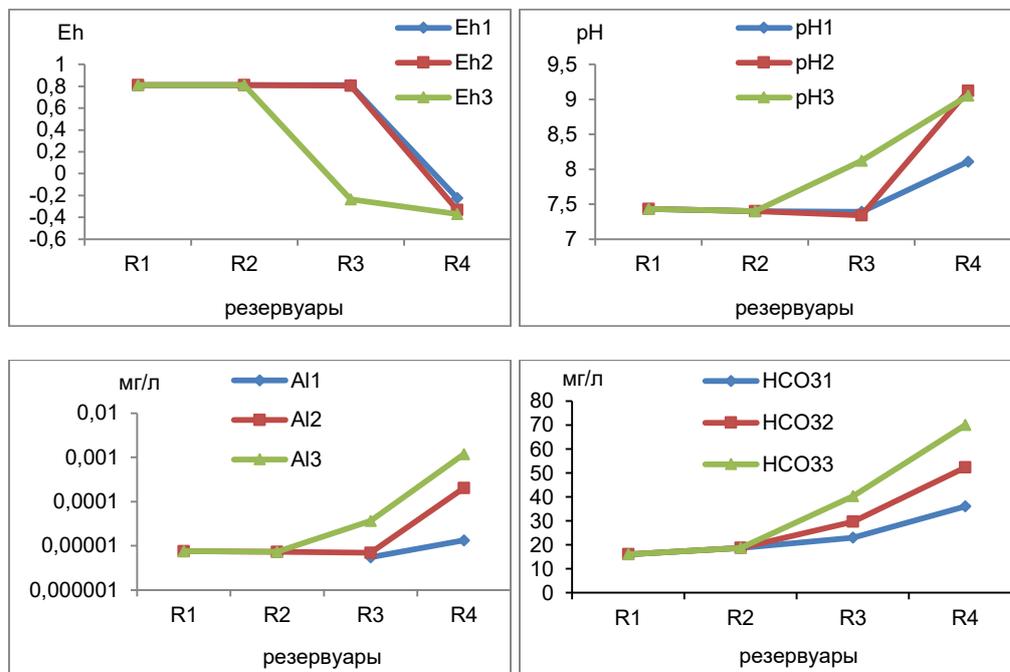


Рис. 1.6. Результаты моделирования значений Eh, pH, Al и HCO₃⁻ в резервуарах (R1-R4) в зависимости от степени взаимодействия «вода – порода» и температуры

Водозабор «Центральный»

Использование поверхностных и подземных вод Хибинского массива для питьевого и технического водоснабжения г. Кировска началось сразу с освоения Хибин. Основной, постоянно действующий водозабор «Центральный» снабжает питьевой водой население г. Кировска с 1977 г. В результате систематических определений алюминия в его подземных водах (1985–1988 гг.) установлено, что практически во всех эксплуатируемых скважинах его содержание превышает значения ПДК (0,5 мг/л). Разброс содержания алюминия в воде одной и той же скважины составляет от 0,05 до 1,48 мг/л. Такой разброс наблюдается практически во всех одиннадцати эксплуатационных скважинах водозабора. Комплекс работ, выполненный сотрудниками Мурманской геологоразведочной экспедиции в долинах приозерных низменностей озер Малый Вудъявр и Большой Вудъявр в 1991–1998 гг., не позволил установить закономерность изменения химического состава подземных вод при условии изменения водоотбора и, главное, установить причину природного некондиционного качества подземных вод по Al и pH (Отчет..., 1999). ФХМ четырех резервуарных моделей взаимодействия «вода — порода» показало, что время

взаимодействия «вода — порода» и температура оказывают основное влияние на изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют повышению значений рН, алюминия и других поливалентных элементов (Калинников и др., 2014). Исследования Геологического института КНЦ РАН в ходе измерения концентраций изотопов ^3H , ^3He , ^4He и ^{20}Ne в водах водозабора «Центральный» показали, что воды являются смесью молодых (более 90 %) и древних (менее 10 %) вод. Возраст молодой воды, определенной ^3H – ^3He -методом, оказался равным $21 \pm 1,5$ лет. Возраст древней воды, оцененный U–Th– ^4He -методом, составляет около 50 тыс. лет. Вследствие взаимодействия «вода — порода» древняя вода содержит повышенные концентрации гелия и некоторых других вредных для здоровья элементов, например алюминия (Гудков и др., 2014). Подземные воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты (Хибинский..., 1972), поэтому усиленная эксплуатация водоносных скважин может привести (и чаще всего приводит) к «подсосу» некондиционных вод из глубины.

Точки опробования вод действующих скважин и родников в окрестностях г. Апатиты и долины р. Малой Белой представлены на рис. 1.7. Проба с порядковым номером 1 отобрана из фонтанирующей скважины в районе десятого километра автодороги Апатиты — Аэропорт, а проба № 2 — в районе седьмого километра. Проба № 3 взята из родника на северо-западной окраине г. Апатиты, пробы № 4 и 5 — из родников у «дороги жизни», к юго-востоку от г. Апатиты. Пробы № 6–8 отобраны в районе р. Малой Белой: шестая — из фонтанирующей скважины, седьмая — из р. Малой Белой, восьмая — из колодца на станции Хибины. Пробы № 9–13 отобраны из скважин водозабора «Предгорный», пробы № 14–17, 19 — из скважин водозабора «Центральный», а проба № 18 — из родника рядом со скважинами водозабора.

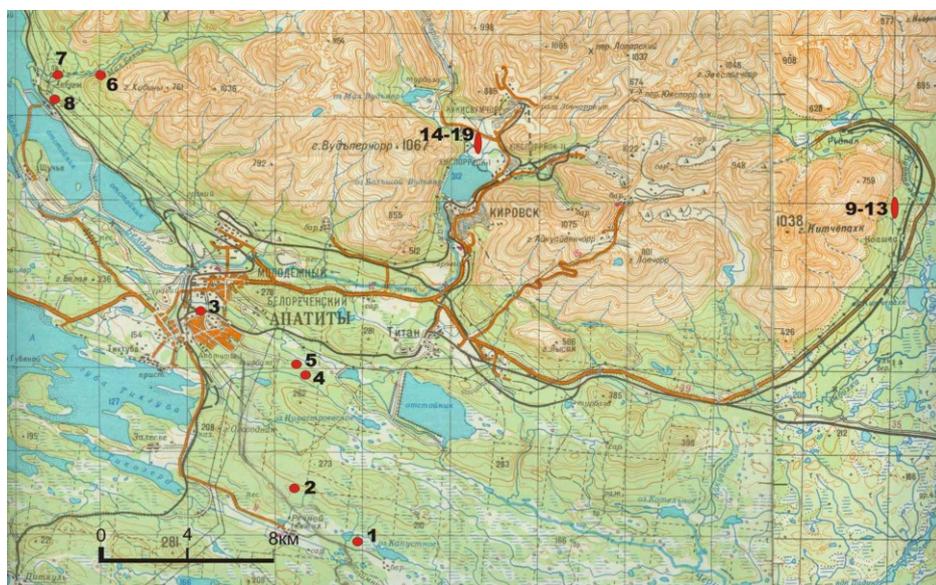


Рис. 1.7. Расположение на топографической карте точек (красные кружки) и участков (красные овалы) отбора проб воды из родников и скважин с номерами, соответствующими порядковым номерам, представленным в тексте

На рисунке 1.8 даны средние значения рН (норма 8,0–8,5) и Al (ПДК 0,5 мг/л) некоторых скважин за 1996–1998 гг. Как видно, единственной из скважин, удовлетворяющей кондиционности, является скважина 10, в водах которой старые воды составляли около 1 % (Каменский и др., 2016).

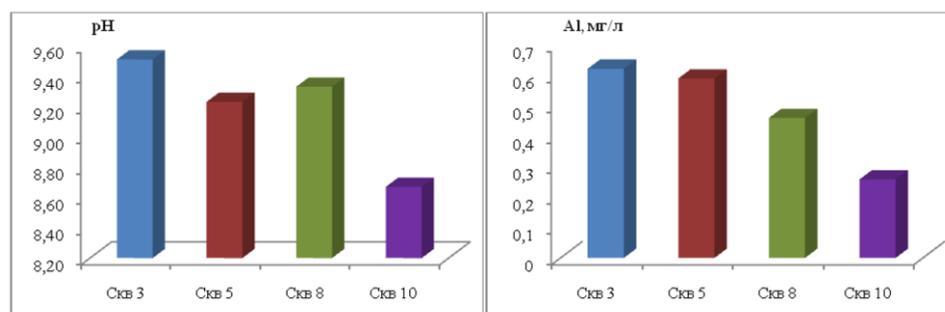


Рис. 1.8. Средние значения рН и концентрация Al (мг/л) в некоторых скважинах водозабора «Центральный» за 1996–1998 гг.

Химические анализы на водозаборе от 9 ноября 2017 г. представлены в табл. 1.11, в которой даны концентрации некоторых компонентов в подземных водах водозабора «Центральный» (скважины 10, 9, 7, 3, 5) и водозабора «Болотный» (Б).

Таблица 1.11

Результаты анализа состава подземных вод водозабора «Центральный»

Параметр	Концентрации некоторых компонентов, мг/л					
	Скв. 10	Скв. 9	Скв. 7	Скв. 3	Скв. 5	Б
B	0,0163	0,0169	0,015	0,015	0,015	0,013
Na ⁺	29,2	21,8	11,5	13,1	17,5	5,74
Mg ²⁺	0,042	0,025	0,002	<0,0001	0,0083	0,081
Al _{общ.}	0,35	0,84	0,97	1,07	0,89	0,085
Si	1,90	1,65	1,91	1,76	1,76	2,86
P	0,023	0,029	0,019	0,032	0,015	0,014
K ⁺	4,15	2,40	1,19	1,17	1,70	1,66
Ca ²⁺	0,075	0,24	0,027	0,0079	0,113	0,89
Sr ²⁺	0,0006	0,0014	0,00015	0,0003	0,0024	0,034
Ca / Sr	125	171	180	26	47	26
Ca / P	3,26	8,27	1,42	0,246	7,53	63
HCO ₃ ⁻	46,2	40,7	26,3	30,9	37,7	17,6
NO ₃ ⁻	5,1	2,36	0,52	0,80	1,51	0,42
pH	8,97	9,39	9,63	9,57	9,46	7,72
Eh, мВ	-108	-130,4	-145,9	-141,8	-134,6	-36,8

Результаты говорят о том, что в четырех скважинах наблюдаются высокие значения рН, концентрации алюминия, натрия, гидрокарбоната и

отрицательные значения Eh. Это подтверждает выполненное ранее исследование системы «вода — порода»: изменение окислительно-восстановительных условий будут способствовать увеличению значений pH, концентрации HCO_3^- , фтора и алюминия (Калинников и др., 2014). Кондиционность этих вод может быть достигнута специальной водоподготовкой (разбавлением богатыми кислородом водами, созданием отстойников, взаимодействием этих вод с геохимическими барьерами и т. д.).

Исследования 1990-х гг. (Прасолов и др., 1991) зафиксировали в процессе эксплуатации водозабора «Центральный», расположенного в пределах Хибинского массива, повышение концентраций нитратов от 0,5 до 5–10 мг/л, произошедшее, вероятно, вследствие антропогенного загрязнения (табл. 1.12). В связи с этим лабораториями Всесоюзного научно-исследовательского геологоразведочного института и Ленинградского горного института (Прасолов и др., 1991) было проведено исследование, которое показало, что подземные воды могут загрязняться дренажными водами рудников и сточными водами поселков и промышленных предприятий (промплощадок рудников). Присутствие нитратов в рудничных водах обусловлено в основном растворением остатков взрывчатых веществ и продуктов их детонации из взорванной горной массы (техногенные нитраты).

Таблица 1.12

Вклад нитратов разных источников в водах водозабора «Центральный»

№ скважины	Доля нитратов, %		
	фоновые	техногенные	биогенные
10	2	15	83
9	3	27	70
7	9	2	89

Появление нитратов в сточных водах промплощадок вызвано, скорее всего, окислением нефтепродуктов — ископаемого органического вещества. Предположили, что в исследуемых пробах воды содержатся три «первичных» источника нитратов: техногенный, биогенный и фоновый, хотя непосредственно загрязнение природных (фоновых) вод в районе водозабора может осуществляться смешанными водами.

В работе (Прасолов и др., 1991) предполагалось, что минимальная концентрация нитратов (0,3 мг/л) отвечает, скорее всего, фоновому значению подземных вод удаленной территории. Анализ концентрации азота в результате отбора проб поверхностных вод в 2017 г. свидетельствует о превышении фоновых значений, поэтому необходимо выявление источников загрязнения.

В работе (Скальный, 2004) перечислены не только пятнадцать жизненно необходимых для организма элементов, но и представлены их формы: «Среди 15 жизненно необходимых элементов девять являются катионами — это кальций (Ca^{2+}), натрий (Na^+), калий (K^+), магний (Mg^{2+}), марганец (Mn^{2+}), цинк (Zn^{2+}), железо (Fe^{2+}), медь (Cu^{2+}) и кобальт (Co^{2+}). Шесть других являются анионами или содержатся в сложных анионных группировках — хлорид (Cl^-), йодид (I^-), фосфат (PO_4^{3-}), сульфат (SO_4^{2-}), молибдат (MoO_4^{2-}) и селенит (SeO_3^{2-})». В 1980–

1990 г. рядом ученых была установлена токсичность алюминия для водной среды и человека. Примечательно то, что, как и для большинства металлов, степень токсичности зависит от формы нахождения алюминия в водной среде. Установлено, что наибольшая токсичность исходит от так называемого неорганического мономерного алюминия. Среди наиболее токсичных его форм выделяют свободные (гидратированные) ионы или аквакомплексы $(Al(H_2O)_6)^{3+}$ и гидрокомплексы $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$, существующие в слабокислой среде при pH 4,5–5,5 (Линник, Жежеря, 2013).

Сопоставим теперь результаты моделирования, представленные в табл. 1.9 и 1.10, со средними значениями концентраций скважины 11э водозабора «Центральный» (Отчет..., 1999). На рис. 1.9 представлены средние значения некоторых компонентов (mon) и результаты моделирования, представленные в табл. 1.9 (mod 1) и 1.10 (mod 2) (четвертый резервуар).

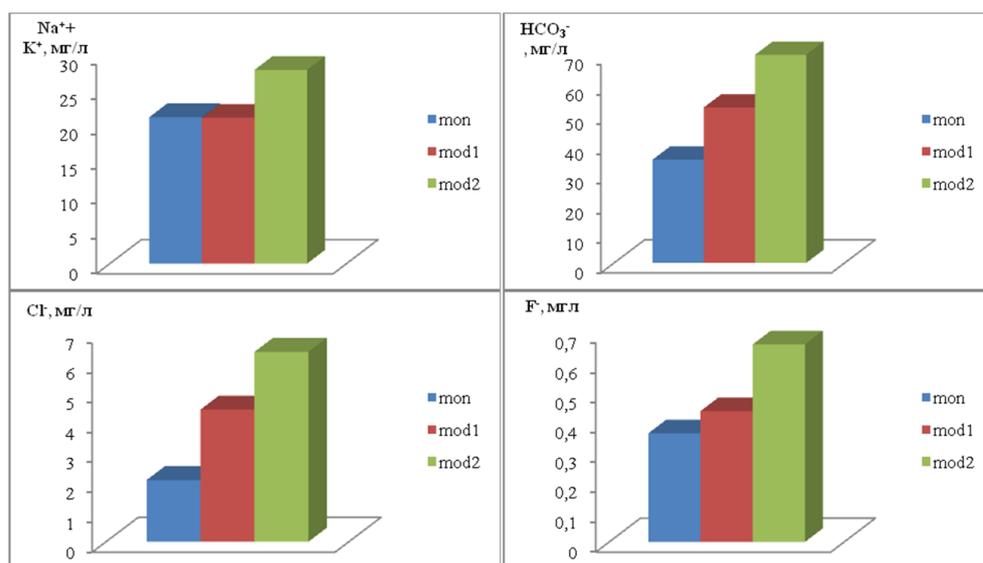


Рис. 1.9. Сопоставление результатов мониторинга (водозабор «Центральный» 1996–1998 гг.) с результатами моделирования

Результаты исследования изотопного состава вод скважин водозабора «Центральный» представлены в табл. 1.13.

Таблица 1.13

Результаты изотопного анализа подземных вод и родников

№ п/п	Название	$\delta^{18}O$, ‰ SMOW	δ^2H , ‰ SMOW
14	Скв. 10, водозабор «Центральный»	-13,6	-98
15	Скв. 9, водозабор «Центральный»	-14,2	-100
16	Скв. 7, водозабор «Центральный»	-13,7	-99
17	Скв. 3, водозабор «Центральный»	-13,5	-98
18	Скв. 5, водозабор «Центральный»	-14,4	-100

Примечание. Дата отбора — 20 ноября 2017 г.

Учитывая размеры площадей водосбора и значительный перепад высот, напор воды и дебит, ряд этих источников уже представляет практическую значимость и используется для обеспечения населения Кировска, Кошвы и др. качественной водой (Программа..., 2016). Для обеспечения населения г. Апатиты водой подземные водные источники пока не используются, хотя попытки привлечь внимание к некоторым из них в районе р. Малой Белой уже были (Конухин и др., 2012).

Водозабор «Предгорный»

В качестве объектов исследования выбраны действующие скважины водозабора «Предгорный», который расположен у подножья юго-восточной части горного массива Хибины (рис. 1.10), на мелко-грядовых ледниковых холмах с высотной отметкой около 200 м. К юго-востоку от водозабора и к северу от оз. Китчепакх расположен технологический отстойник Восточного рудника (рис. 1.11).

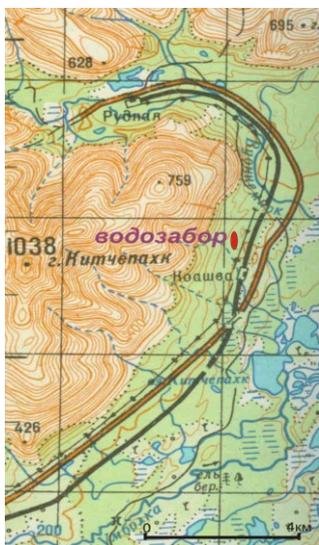


Рис. 1.10. Положение водозабора на топокарте



Рис. 1.11. Положение скважин водозабора «Предгорный» на космоснимке (<https://www.google.ru/maps>)

Относительное превышение устьев водозаборных скважин относительно уровня вод отстойника около 30 м. Водоносный горизонт расположен в рыхлых четвертичных водно-ледниковых отложениях, которые залегают на неархейских гранитоидах. Естественно предположить, что насыщение его происходит не только за счет поверхностных вод, скатывающихся с юго-восточных склонов горного массива, но и за счет трещинных вод, поступающих с отрогов Хибинского массива. Эта часть массива сложена в основном массивными и трахитоидными хибинитами и несколькими телами пород щелочной ультрамафитовой серии (рис. 1.12).

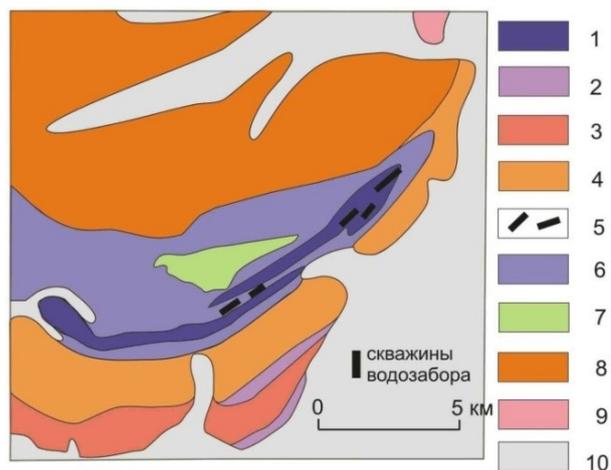


Рис. 1.12. Положение скважин водозабора на схематической геологической карте юго-восточной части Хибинского массива по (Арзамасцев, 1990):

1 — перидотиты, пироксениты, мелилитолиты; 2 — ультраосновные феодалиты; 3 — хибиниты массивные; 4 — хибиниты трахитоидные; 5 — апатитонефелиновые руды; 6 — ричорриты, ювиты, уртиты массивные; 7 — неравномернозернистые нефелиновые сиениты; 8 — фойяиты; 9 — породы карбонатного штока; 10 — четвертичные отложения

Чтобы оценить роль влияния химического состав пород Хибинского массива на химический состав воды водозабора «Предгорный» для ФХМ были сделаны выборки химических анализов пород площади водосбора — массивных и трахитоидных хибинитов и пород щелочной ультрамафитовой серии (табл. 1.14–1.16). Для получения необходимой информации и решения задач на территории водозабора «Предгорный» 9 ноября 2017 г. отобраны пробы воды из второй, третьей, четвертой, пятой и девятой скважин.

Изучены процессы формирования природных вод в системе «вода — порода — атмосфера» в зависимости от степени взаимодействия (ξ) пород с водными растворами в открытых условиях (100 кг атмосферы, 1 000 кг воды, $T = 276,15$ К, $P = 1$ бар, порода 100 г — средний состав пород Хибинского массива (табл. 1.14 — графа 11 табл. 1.15 — графа 10 табл.1.16 — графа 10), коэффициенты водной миграции S, F, Cl учтены по (Перельман, 1989).

Таблица 1.14

Химический состав мельтейгитов, ийолитов, уртитов и ювитов Хибинского массива

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Вес.	mlg	mlg	ijl	ijl	urt	urt	juv	urt	urt	urt-mlg	urt-mlg
%	170	309	304	414	460	240	670	100	500		
SiO ₂	41,5	42,5	41,2	45,6	44,6	42,44	46,5	43,1	40,3	43,1	43,3
TiO ₂	4,35	3,33	2,16	3,29	2,10	2,31	2,33	3,07	2,09	2,78	3,09
Al ₂ O ₃	4,91	2,78	16,80	13,29	22,54	24,65	20,15	23,46	27,16	17,30	17,97

Окончание таблицы 1.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe ₂ O ₃	12,99	10,95	7,42	5,72	3,18	2,84	3,31	2,86	1,96	5,69	5,08
FeO	10,58	10,36	5,90	3,84	2,17	2,26	2,16	2,67	1,37	4,59	3,83
MnO	0,54	0,52	0,35	0,24	0,13	0,11	0,16	0,13	0,04	0,25	0,25
MgO	6,01	8,39	3,08	4,83	1,89	0,97	2,51	1,22	0,20	3,23	2,71
CaO	10,8	14,80	7,80	9,82	5,27	3,28	4,63	4,61	4,52	7,28	6,92
Na ₂ O	4,67	3,48	9,71	8,77	12,6	14,3	10,0	12,4	15,1	10,1	10,5
K ₂ O	1,22	0,67	3,69	2,37	4,61	5,91	6,88	5,74	4,98	4,01	4,21
P ₂ O ₅	0,37	0,79	1,26	0,38	0,43	0,47	0,50	0,60	1,65	0,72	0,74
CO ₂	0,03	0,14	0,11	0,20	0,16	0,18	0,14	0,09	—	0,116	—
F	0,22	0,18	0,19	0,21	0,10	0,08	0,12	0,16	0,23	0,165	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	—	—	0,26	0,47	0,76	0,497	0,58
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	0,38	0,11	0,01	0,167	0,13
п. п. п.	1,10	0,66	0,36	0,57	0,66	0,41	—	—	—	—	—
Σ	99,50	99,91	100,3	99,35	100,7	100,4	99,99	100,6	100,4	99,94	99,33

Примечание. 1–9 — мельтейгиты (mlg), ийолиты (ijl), уртиты (urt) и ювиты (juv) по (Arzamastsev, 1994). Цифры под названием пород — глубина отбора пробы из керна скважины; 10 — средний состав выборки из девяти анализов; 11 — средневзвешенный состав дифференцированного комплекса уртитов-мельтейгитов по 109 анализам по (Арзамасцев, Иванова, 1985).

Таблица 1.15

Химический состав нефелиновых сиенитов, массивных и трахитоидных хибинитов Хибинского массива

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Вес. %	ns	ns	khibm	khibm	khibm	khibm	khibt	khibt	khibt	Средн.	Средн.
SiO ₂	55,0	55,0	49,4	49,9	54,6	52,3	55,1	54,1	54,2	53,3	53,1
TiO ₂	0,91	1,11	2,72	1,96	0,77	0,85	0,85	0,76	0,69	1,18	0,97
Al ₂ O ₃	19,6	19,3	16,2	18,4	23,2	21,0	21,3	21,2	20,6	20,1	21,2
Fe ₂ O ₃	2,18	2,61	4,43	2,85	1,75	3,48	4,04	4,55	3,14	3,23	2,39
FeO	3,11	2,97	3,68	4,42	1,77	1,24	0,01	0,01	1,03	2,03	1,65
MnO	0,16	0,18	0,35	0,27	0,13	0,23	0,19	0,19	0,18	0,21	0,20
MgO	0,62	0,63	1,32	1,09	0,34	0,33	0,46	0,33	0,40	0,61	0,70
CaO	1,23	1,79	4,78	3,97	1,01	1,04	1,10	1,20	1,06	1,91	1,87
Na ₂ O	9,76	9,14	9,65	9,71	9,91	11,3	10,3	10,3	11,21	10,13	9,87
K ₂ O	5,97	6,29	4,66	4,85	4,82	5,45	5,86	6,25	5,63	5,53	6,51
P ₂ O ₅	0,22	0,14	0,64	0,38	0,11	0,09	1,16	0,12	0,12	0,33	0,29
CO ₂	0,10	0,12	0,11	0,10	0,48	0,20	—	—	0,06	0,167	0,13
S	0,09	0,08	0,02	0,12	0,01	0,02	—	—	0,18	0,074	—
Cl	0,01	0,01	—	—	0,02	0,01	—	—	0,06	0,022	—
F ⁻	0,12	0,10	0,28	0,17	0,10	0,12	—	—	0,14	0,147	0,05
H ₂ O ⁺	0,52	0,31	0,65	0,69	0,20	1,40	0,40	0,70	0,73	0,62	0,71
H ₂ O ⁻	0,08	0,10	0,13	0,23	0,12	0,12	0,10	0,15	0,15	0,104	0,14
Σ	100,6	99,96	99,67	99,77	99,91	99,92	99,77	99,74	100,1	99,67	99,90

Примечание. 1–2 — нефелиновые сиениты (ns), хибиниты массивные (khibm) и трахитоидные (khibt) по (Arzamastsev, 1994); 10 — средний состав выборки из девяти анализов (1–9 в таблице); 11 — химический состав средней пробы пород Хибинского массива по (Иванова и др., 1970).

Таблица 1.16

Химический состав пород щелочно-ультрамафитовой серии
Хибинского массива по (Арзамасцев, 1990)

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Вес. %	Перидотиты		Оливиновые пироксениты		Ультраосновные фойдолиты						Средн.
SiO ₂	38,3	43,6	41,4	41,6	43,8	42,1	46,4	42,6	45,9	39,5	42,5
TiO ₂	3,51	3,41	4,18	4,91	4,51	5,14	2,42	2,95	2,42	7,25	4,07
Al ₂ O ₃	4,29	5,21	7,37	5,92	14,2	13,1	13,5	14,0	14,5	9,17	10,1
Fe ₂ O ₃	10,3	5,41	8,90	4,33	2,76	6,74	2,16	4,80	4,75	8,00	5,81
FeO	5,25	7,06	5,22	11,3	9,01	7,30	8,74	7,52	5,76	7,00	7,41
MnO	0,28	0,19	0,23	0,23	0,32	0,34	0,17	0,30	0,21	0,28	0,255
MgO	19,9	17,9	13,4	11,7	4,43	4,49	6,35	5,35	5,00	7,01	9,55
CaO	12,6	9,36	9,09	11,2	6,41	6,87	9,59	8,69	8,52	11,7	9,41
Na ₂ O	0,65	2,26	3,18	3,47	7,89	7,26	6,34	7,83	6,97	4,56	5,04
K ₂ O	2,06	2,91	3,60	2,11	2,87	2,91	2,25	2,76	3,57	2,36	2,74
P ₂ O ₅	0,50	0,36	0,43	0,33	1,07	1,20	0,41	0,61	0,53	1,51	0,695
CO ₂	0,38	0,14	0,32	0,23	0,17	0,07	0,07	0,31	0,10	0,32	0,211
S	0,16	0,03	0,04	0,12	0,06	0,05	0,07	0,23	0,05	0,19	0,100
F	1,06	0,45	0,91	0,60	0,38	0,32	0,18	0,41	0,31	–	0,47
H ₂ O ⁺	0,57	0,88	0,95	1,12	0,56	0,83	1,16	0,91	0,79	0,29	0,81
H ₂ O ⁻	0,11	0,13	0,37	0,42	0,15	0,00	0,15	0,17	0,13	0,19	0,182
Cr ₂ O ₃	0,18	0,16	0,11	0,11	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,067
V ₂ O ₅	0,07	0,04	0,05	0,04	0,07	0,07	0,04	0,06	0,05	0,07	0,056
BaO	–	0,07	0,07	0,06	0,39	0,36	0,08	0,11	0,11	–	0,125
SrO	0,14	0,10	0,19	0,11	0,56	0,62	0,11	0,14	0,14	0,27	0,24
NiO	0,13	0,11	0,07	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,042
CoO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,008
Σ	100,5	99,76	100,0	99,89	99,63	99,82	100,3	00,79	99,80	99,78	99,92

Результаты моделирования взаимодействия «вода — порода» водозабора «Предгорный» представлены в табл. 1.17. Аналитические данные анализа проб воды из скважин водозабора приводятся в табл. 1.18. Анализ результатов моделирования и полученных аналитических данных указывает на сопоставимость концентраций по кальцию, натрию, магнию, стронцию, сульфатам, фтору, гидрокарбонатам и значениям pH. Кроме того, результаты моделирования указывают на возможность присутствия в водах хрома, кобальта и ванадия. Состав новообразованных фаз — мусковит (Msc), гетит, апатит (Apt), монтмориллонит (Mnt) и аморфный кремнезем — соответствует новообразованиям, обнаруженным в Хибинском щелочном массиве в результате выветривания нефелина. Сметиты — это смешаннослойные алюмосиликаты, содержащие кальций, магний и натрий. По результатам моделирования, содержание калия должно быть значительно меньше, чем обнаружено в водах из скважин водозабора. Кроме того, в водах водозабора обнаружены нитраты. Сопоставление этих данных с химическим составом поверхностных вод (табл. 1.19) позволяет сделать вывод, что на химический состав вод водозабора оказывают влияние и поверхностные воды, содержащие больше, чем природные, такие элементы, как хлор, калий и нитраты.

Таблица 1.17

Результаты моделирования системы «вода — порода» (водозабор «Предгорный», пос. Коашва), $T = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$

ξ	Компоненты раствора, мг/л								
	AlO_2^-	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ba^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	HVO_4^{2-}
1	1,14E-05	4,15E-01	5,70E-01	2,69E-01	1,02E-01	3,73E-03	1,84E-03	2,09E-04	2,35E-03
0,8	8,25E-06	6,20E-01	8,95E-01	4,26E-01	1,97E-01	5,91E-03	2,92E-03	3,32E-04	3,75E-03
0,6	1,05E-05	9,73E-01	1,44	6,74E-01	2,06E-01	9,37E-03	4,63E-03	2,92E-04	5,97E-03
0,4	1,57E-05	1,54	2,33	1,07	1,84E-01	1,49E-02	7,34E-03	9,73E-05	9,47E-03
0,2	2,54E-05	2,43	3,72	1,68	1,57E-01	2,35E-02	1,16E-02	2,75E-05	1,5E-02
0	4,85E-05	3,82	5,92	2,65	1,18E-01	3,73E-02	1,84E-02	5,24E-06	2,38E-02
-0,2	8,47E-05	5,99	9,41	2,26	9,54E-02	5,90E-02	2,92E-02	1,25E-06	3,77E-02
-0,4	1,70E-04	9,24	14,9	3,83E-01	6,94E-02	9,31E-02	4,62E-02	2,08E-07	5,98E-02
	Al(OH)_4^-	Sr^{2+}	CrO_4^{2-}	SiO_2	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$\text{P}_{\text{общ.}}$	F^-	pH
1	1,96E-05	7,38E-02	2,63E-03	2,07	3,48E-01	3,82	1,26E-02	1,66E-02	7,04
0,8	1,41E-05	7,77E-02	4,57E-03	3,18	5,51E-01	5,96	2,70E-03	2,28E-02	7,25
0,6	1,80E-05	8,38E-02	7,71E-03	3,43	8,71E-01	9,27	5,27E-04	3,53E-02	7,47
0,4	2,69E-05	9,36E-02	1,28E-02	3,43	1,37	14,5	1,01E-04	5,58E-02	7,71
0,2	4,35E-05	1,09E-01	2,08E-02	3,44	2,16	22,7	1,90E-05	8,83E-02	7,98
0	8,30E-05	1,33E-01	3,66E-02	3,43	3,39	35,3	3,01E-06	1,40E-01	8,34
-0,2	1,45E-04	1,41E-01	5,36E-02	3,44	5,36	45,3	5,71E-07	2,22E-01	8,66
-0,4	2,92E-04	5,25E-02	8,54E-02	3,43	8,50	52,7	9,50E-08	3,52E-01	9,05
<i>Состав новообразованных фаз, моль</i>									
	MnO_2	FeO(OH)	Msc	Apt	Mnt	SiO_2	Co_3O_4	Smc	
1	3,34E-04	1,27E-02	3,76E-03	1,37E-04	8,50E-03	5,69E-06	–	–	
0,8	5,29E-04	2,01E-02	5,04E-03	4,04E-04	1,46E-02	1,24E-04	–	–	
0,6	8,39E-04	3,18E-02	1,07E-02	6,80E-04	1,97E-02	3,18E-02	1,33E-06	–	
0,4	1,33E-03	5,04E-02	2,07E-02	1,09E-03	2,65E-02	8,99E-02	4,17E-06	–	
0,2	2,11E-03	7,99E-02	3,62E-02	1,72E-03	3,76E-02	1,82E-01	7,33E-06	–	
0	3,34E-03	1,27E-01	6,07E-02	2,73E-03	5,53E-02	3,26E-01	1,18E-05	–	
-0,2	5,29E-03	2,01E-01	9,85E-02	4,33E-03	8,45E-02	4,46E-01	1,88E-05	2,67E-02	
-0,4	8,39E-03	3,18E-01	1,58E-01	6,86E-03	1,31E-01	5,61E-01	2,98E-05	8,73E-02	

Соотношения Ca / Sr в скважинах водозабора (табл. 1.18) составляют 107,6, 52,7, 59,7, 95,1 и 52,4 соответственно. К категории «относительно нормальная экологическая ситуация» относится ситуация, когда Ca / Sr > 100 при соотношении $1 < Ca / P < 2$. Как видно, это соотношение реализовано только в скважине 2. Соотношение Ca / P в соответствующих скважинах — 780,5, 519,9, 365,1, 1257,7, 675,4. Такая ситуация, скорее всего, должна быть отнесена к категории «чрезвычайной экологической ситуации» (Кравченко, 1998).

Таблица 1.18

Результаты мониторинга подземных вод водозабора «Предгорный»
(глубины скважин 49–58 м)

№ скважины	Компоненты раствора, мг/л							
	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Fe _{общ.}	Ni ²⁺
2	7,10	0,0012	7,91	0,86	3,26	31,6	0,020	0,0138
3	4,84	0,0005	6,94	0,62	2,91	25,5	0,019	0,0005
4	3,25	0,0003	5,68	0,40	2,64	23,1	0,014	0,0036
5	10,8	0,0005	10,9	1,18	3,72	37,3	0,045	0,0026
9	5,88	0,0005	8,82	0,74	3,34	28,8	0,018	0,0017
	Sr ²⁺	Mo	Al ³⁺	F ⁻	P _{общ.}	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	pH
2	0,066	0,0033	0,0045	0,31	0,0091	6,7	9,55	8,24
3	0,092	0,0018	0,012	0,07	0,0093	5,95	4,75	7,96
4	0,055	0,0014	0,011	0,16	0,0089	4,1	2,06	8,11
5	0,114	0,0059	0,011	0,45	0,0086	13,8	16,5	8,00
9	0,112	0,0026	0,017	0,14	0,0087	7,6	6,2	8,00

Таблица 1.19

Результаты мониторинга поверхностных вод р. Вуоннейок

Место отбора	Компоненты раствора, мг/л						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Al ³⁺
1	5,57	0,54	24,3	7,38	43,8	26,8	0,101
2	8,34	0,57	39,5	12,4	57,2	54,4	0,061
	Sr ²⁺	Fe	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	pH	
1	0,259	0,047	0,0009	2,72	2,72	7,76	
2	0,428	0,019	0,0012	4,15	2,34	7,85	

Примечание. 1 — р. Вуоннейок, устье; 2 — р. Вуоннейок, пос. Коашва, мост, 13 сентября 2009 г.

В 2017 г. были отобраны пробы из скважин водозабора «Предгорный» по содержанию изотопов водорода ($\delta^2\text{H}$, ‰) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$, ‰), результаты представлены в табл. 1.20.

При сравнении новых результатов с результатами исследований, проводившихся в 2011–2014 гг., содержание $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ соответствует сезонным (осенним) изменениям концентраций исследуемых изотопов, что, возможно, указывает на подпитку данных вод поверхностными источниками. Для более точной оценки необходим круглогодичный мониторинг данных водозаборов.

Таблица 1.20

Результаты изотопного анализа водозабора «Предгорный» в 2017 г.

№ п/п	Название	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	$\delta^2\text{H}$, ‰ SMOW
4	Скв. 5, водозабор Коашва	-13,5	-99
5	Скв. 2, водозабор Коашва	-13,5	-97
6	Скв. 3, водозабор Коашва	-13,4	-99
7	Скв. 4, водозабор Коашва	-14,2	-100
8	Скв. 9, водозабор Коашва	-13,4	-99

Примечание. Дата отбора проб — 9 ноября 2017 г.

На основании выполненных исследований установлено, что на формирование химического состава подземных вод водозабора «Предгорный» оказывает влияние химический состав пород и поверхностных вод. Поверхностные воды содержат кислород, нитраты и хлорид, которые влияют на значения рН (уменьшая их) и формы миграции алюминия, марганца, железа и других элементов.

Родники Апатитско-Кировского района

Цель — изучить ионный состав действующих водозаборов и родников (подземных вод), пользующихся популярностью у жителей городов Апатиты и Кировска. В качестве объектов исследования выбраны родники и действующие скважины в окрестностях г. Апатиты и долины р. Малой Белой (см. рис. 1.7).

Родники, пользующиеся популярностью у жителей г. Апатиты.

Результаты моделирования взаимодействия «вода — атмосфера — органическое вещество» представлены в табл. 1.21. Самые высокие концентрации кальция, натрия, нитрата, гидрокарбоната обнаружены в водах родника № 3, расположенного практически в г. Апатиты, за железной дорогой. Это указывает на антропогенное загрязнение: воды насыщены углеводородами, содержат сероводород, метан. В бальнеологических железистых водах железо находится в основном в двухвалентной форме (Мазухина, 2012). В исследуемых источниках, содержащих кислород, железо находится в трехвалентной форме, это означает, что железо, скорее всего, не будет усваиваться в организме, а будет препятствовать усвоению железа в двухвалентной форме. Формы миграции и других поливалентных элементов (уран, марганец и др.) зависят от окислительно-восстановительных условий, что, видимо, будет оказывать влияние на здоровье населения. Как указано выше, к категории «относительно нормальная экологическая ситуация» относится ситуация, когда соотношение $\text{Ca} / \text{Sr} > 100$ (Кравченко, 1998). Соотношения Ca / Sr в указанных источниках составляют 182, 275, 376 соответственно, т. е. в трех источниках соотношение превышает 100. В работе (Эльпинер, Зекцер, 1999) особое внимание уделено сведениям о связи наиболее распространенных и опасных онкологических заболеваний с составом используемых подземных вод, загрязненных химическими веществами. Риск повышения уровня этих заболеваний во многих исследованиях связывают с обнаружением в подземных водоисточниках канцерогенных органических соединений антропогенного происхождения. Согласно проведенным исследованиям, родник № 3 необходимо взять под особый контроль.

Таблица 1.21

Аналитические данные (А. Д.) и результаты моделирования (Р. М.)
вод родников ($T = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$), мг/л

Параметр	Родник № 1		Родник № 3		Родник № 5	
	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.
pH	8,22	8,50	7,03	7,13	8,03	8,28
Eh, В		0,748		-0,205		0,765
Ca	34,3	3,24E+01	46,8	4,48E+01	22,3	2,16E+01
Na	6,01	6,00	24,9	2,49E+01	5,15	5,13
K	4,19	4,19	3,14	3,14	0,79	7,87E-01
Mg	4,98	4,76	6,50	6,24	1,32	1,28
Sr ²⁺	0,188	1,83E-01	0,17	1,64E-01	0,059	5,83E-02
Fe	0,076	7,64E-02	0,15	1,46E-01	0,67	6,65E-01
Fe ²⁺	–	9,05E-14	–	1,46E-01	–	1,79E-12
Fe(OH) ₃	–	1,00E-02	–	4,32E-12	–	8,68E-02
Fe(OH) ₄ ⁻	–	6,36E-03	–	1,19E-13	–	3,28E-02
FeSO ₄	–	1,76E-13	–	4,68E-04	–	3,06E-14
FeO ₂ ⁻	–	2,26E-03	–	4,24E-14	–	1,17E-02
HFeO ₂	–	1,01E-01	–	4,37E-11	–	8,79E-01
FeO ⁺	–	4,03E-03	–	4,14E-11	–	5,82E-02
FeOH ⁺	–	3,58E-15	–	2,28E-04	–	4,13E-14
Mn	0,0023	2,29E-03	0,032	3,23E-02	0,144	1,44E-01
Mn ²⁺		2,28E-03		3,23E-02		1,44E-01
MnSO ₄		2,56E-05		7,12E-05		1,69E-03
MnOH ⁺		3,11E-06		1,85E-06		1,22E-04
MnF ⁺		3,71E-08		–		2,38E-06
MnCl ⁺		2,29E-08		–		2,81E-07
P		5,50E-03	0,015	1,53E-02	0,0094	9,40E-03
NO ₃ ⁻	0,67	6,69E-01		6,20	0,62	3,98E-01
HCO ₃ ⁻	104,4±11,5	1,34E+02	155±17,1	2,28E+02	64,6±7,1	7,70E+01
O ₂		3,23		–		7,93
CO ₂		1,03		4,03E+01		9,93E-01
H ₂ S				5,61		
CH ₄				7,81E-04		
HS ⁻				3,35		
Ag	0,0016	1,64E-03	0,0034	3,44E-03	0,0034	3,36E-03
Ag ⁺		3,97E-11		1,92E-14		1,23E-10
AgNO ₃		2,45E-03		1,06E-05		4,57E-03
Ag(HS) ₂ ⁻				5,53E-03		
U	0,0015	1,51E-03	0,00049	4,93E-04	0,00011	1,16E-04
HUO ₄ ⁻		3,14E-04		3,62E-15		1,53E-05
UO ₃		1,52E-03		4,03E-13		1,25E-04
UO ₂ OH ⁺		7,84E-07		4,95E-15		1,07E-07
UO ₂				5,59E-04		
Ba ²⁺	0,0181	1,80E-02	0,0196	1,96E-02	0,0048	4,75E-03
BaCO ₃		1,26E-04		9,17E-06		1,16E-05
C, моль				5,10		
Ca / Sr		182		275	376	

В нашем случае взятая проба (природный раствор) физически оторвана от гетерогенной системы, но практически всегда существует генетическая взаимосвязь такой системы с окружающим веществом (Крайнов и др., 1988, с. 72), В рамках системы «вода — порода» определены минералы, относительно которых насыщены воды указанных объектов (табл. 1.22).

Таблица 1.22

Состав новообразованных фаз (%) родников № 1, 3, 5

Родник	CaCO ₃	SiO ₂	Msc	MnO ₂	FeO(OH)	FeS ₂	Apt	Apt 1	SrCO ₃	Zn ₂ SiO ₄	ZnS	Ni ₃ S ₂	CuFeS ₂	CoS ₂
1	32,04	66,63	0,44	0,02	0,66	—	0,16	—	0,04	—	—	—	—	—
3	—	98,95	0,18	—	—	0,67	—	0,08	—	—	0,02	0,01	0,03	0,07
5	0,03	98,57	0,27	0,15	0,72	—	0,03	—	—	0,22	—	—	—	—

Примечание. Apt — фтор-апатит, Apt 1 — гидроксилapatит.

Выпадение твердых фаз, содержащих железо, приводит к низкому содержанию ионов железа в растворе (табл. 1.23).

Таблица 1.23

Концентрации форм миграции железа после образования твердых фаз (родник № 1, $T = 3$ °C, $P = 1$ бар)

Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₄ ⁻	FeOH ²⁺	FeO ⁺	HFeO ₂	FeO ₂ ⁻
5,34E-10	1,50E-10	3,51E-14	4,82E-10	5,41E-09	5,34E-11

Формы миграции некоторых элементов (результаты моделирования) в зависимости от температуры представлены в табл. 1.24 (родник № 5).

Таблица 1.24

Формы миграции некоторых элементов (результаты моделирования) в зависимости от температуры (3 °C — температура отбора проб; 25 °C — обычная температура, 37 °C — температура тела человека), $P = 1$ бар

$T, ^\circ\text{C}$	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₂ F	AlO ₂ ⁻	HAIO ₂	Al(OH) ₂ ²⁺	Al(OH) ₃	Al(OH) ₄ ⁻
3	1,58E-05	1,43E-04	6,96E-02	3,63E-03	4,67E-07	2,53E-03	1,19E-01
25	6,55E-06	6,62E-05	8,15E-02	2,20E-03	4,36E-08	2,01E-03	1,03E-01
37	3,96E-06	4,42E-05	8,96E-02	1,76E-03	1,23E-08	1,79E-03	9,07E-02
	Zn ²⁺	ZnCl ⁺	ZnOH ⁺	ZnO	HZnO ₂ ⁻	ZnF ⁺	Ni ²⁺
3	1,62E-01	2,95E-07	4,95E-02	2,23E-04	4,66E-06	4,72E-06	9,63E-03
25	7,97E-02	5,33E-07	1,52E-01	1,27E-03	2,56E-05	2,30E-06	9,62E-03
37	4,05E-02	5,46E-07	2,01E-01	2,35E-03	4,97E-05	1,26E-06	9,60E-03
	Ca ²⁺	CaOH ⁺	CaCO ₃	Ca(HCO ₃) ⁺	CaHSiO ₃ ⁺	CaF ⁺	CaSO ₄
3	2,16E+01	6,95E-05	4,53E-01	8,04E-01	1,31E-02	2,25E-04	5,71E-01
25	2,15E+01	4,74E-04	6,87E-01	7,38E-01	1,50E-02	2,42E-04	6,22E-01
37	2,14E+01	1,27E-03	8,72E-01	7,69E-01	1,83E-02	2,70E-04	6,86E-01
	Pb ²⁺	PbOH ⁺	HgO	Ba ²⁺	BaCO ₃	Sr ²⁺	SrHCO ₃ ⁺
3	3,17E-06	4,44E-04	1,80E-04	4,75E-03	1,16E-05	5,83E-02	1,21E-03
25	6,01E-06	4,40E-04	1,80E-04	4,75E-03	1,81E-05	5,77E-02	2,03E-03
37	7,89E-06	4,36E-04	1,80E-04	4,74E-03	2,35E-05	5,71E-02	2,83E-03

Анализ форм миграции

Свинец является одним из сильных токсикантов для живых организмов. Установлено, что неорганические соединения свинца (Pb^{2+}) нарушают обмен веществ и выступают ингибиторами ферментов. Длительное потребление вод даже с низким содержанием этого металла — одна из причин острого и хронического заболевания. Способность заменять кальций в костях — одно из наиболее коварных последствий действия неорганических соединений свинца (Линник, Набиванец, 1986, с. 166). Согласно результатам, свинец мигрирует в соединении $PbOH^+$.

Цинк — необходимый элемент для человека и животных — мигрирует в шести различных формах, причем при низких температурах преобладает форма миграции Zn^{2+} , но с повышением температуры доминирует $ZnOH^+$,

Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов, считается, что его свободные ионы (Ni^{2+}) в два раза более токсичны, чем его комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами (Линник, Набиванец, 1986, с. 179). Его форма миграции не меняется от температуры, т. е. он остается токсичным.

Изменение форм миграции некоторых элементов в зависимости от температуры (3 °С — температура отбора проб; 25 °С — обычная температура, 37 °С — температура тела человека) представлены на рис. 1.13 (родник № 5).

Анализ результатов показывает, что с повышением температуры уменьшаются значения рН, меняются формы миграции меди, из форм миграции фосфора всегда преобладает PO_4^{2-} , концентрация фосфат-иона на несколько порядков меньше. Железо находится в явно доминирующей форме $Fe(OH)_3$. Исследования ионного состава вод при разных температурах (3, 25, 37, 100 °С) позволяют сделать вывод, что происходит выведение железа из раствора, если воде просто дать постоять или прокипятить. Таким образом, жители исследуемого района могут получать железо только из продуктов питания. Возможно, именно поэтому в Апатитах наблюдаются болезни, связанные с системой кровообращения (анемия). В структуре общей заболеваемости взрослого населения Мурманской области наибольшая доля приходится на болезни системы кровообращения (17,9 % — г. Апатиты), на втором месте — костно-мышечной системы (13,2 % — города Апатиты, Кировск). Кроме того, наблюдается значительное превышение средних по России показателей заболеваемости по новообразованиям и анемии (<http://mpr.gov-murman.ru>).

Таблица 1.25

Результаты изотопного анализа подземных вод и родников

№ п/п	Название	$\delta^{18}O$, ‰ SMOW	δ^2H , ‰ SMOW
1	Автострога Апатиты — Аэропорт, десятый километр	-13,4	-99
2	Седьмой километр, Кривая Сосна	-17,5	-129
3	Улица Козлова	-13,5	-102
4	«Дорога жизни», 1	-15	-107
5	«Дорога жизни», 2	-14,4	-107

Примечание. Дата отбора проб — 20 октября 2017 г.

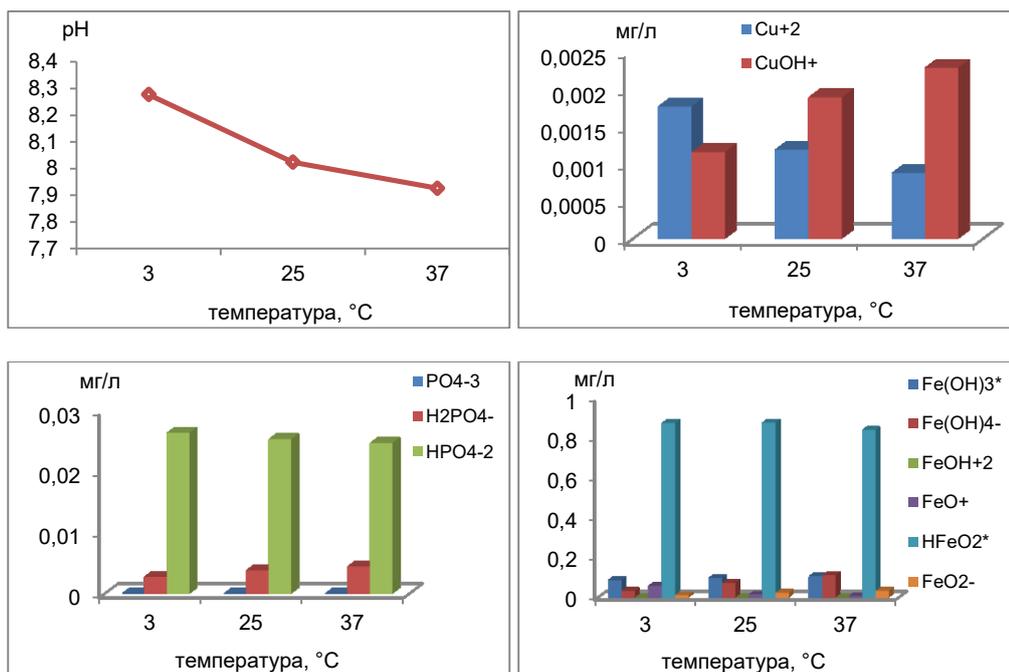


Рис. 1.13. Изменение значений pH, ионов меди, фосфора и железа в зависимости от температуры (родник № 5)

Выводы

Показано, что уже в природных (чистых) водах соотношения Ca / P и Ca / Sr таковы, что могут приводить к болезням костей у населения. В костях человека и животных примерно 70 % приходится на гидроксилapatит Ca₅(PO₄)₃OH. Группу OH могут заменять F, Cl, O. Кальций может быть изоморфно заменен рядом элементов (Sr, U, Ba и др.), что приводит к заболеванию костей и зубов (Кравченко, 1998). Результаты исследований могут быть полезны в геохимии, гидрологии, экологии, медицине. Меняя систему водоподготовки и питания, можно снизить или вообще избежать заболеваний опорно-двигательного аппарата.

Таким образом, экологические исследования питьевых вод, направленные на совершенствование методов охраны природных вод и водоподготовки, необходимы для обоснования эффективных управленческих водохозяйственных решений, подчиненных приоритетам охраны здоровья населения.

1.3. Формирование химического состава природных вод в юго-западном Прихибинье (бассейн реки Малой Белой)

Река Малая Белая относится к небольшим горным рекам, ее длина 15,9 км. Истоки реки расположены в районе г. Петрелиус юго-западных отрогов Хибин, впадает она в оз. Имандра в районе пос. Хибины. Впадающие ручьи протекают по глубоким эрозионным долинам, площадь водосбора ограничена отрогами гор Юмечорр, Юдычвумчорр, Петреулиса и др. и составляет 84,0 кв. км. На территории площади водосбора расположено большое количество родников

(ключей) (рис. 1.14). Относительное превышение (базис эрозии) около 1000 м. В качестве объектов исследования выбраны родники и действующие скважины в долине р. Малой Белой (рис. 1.14).

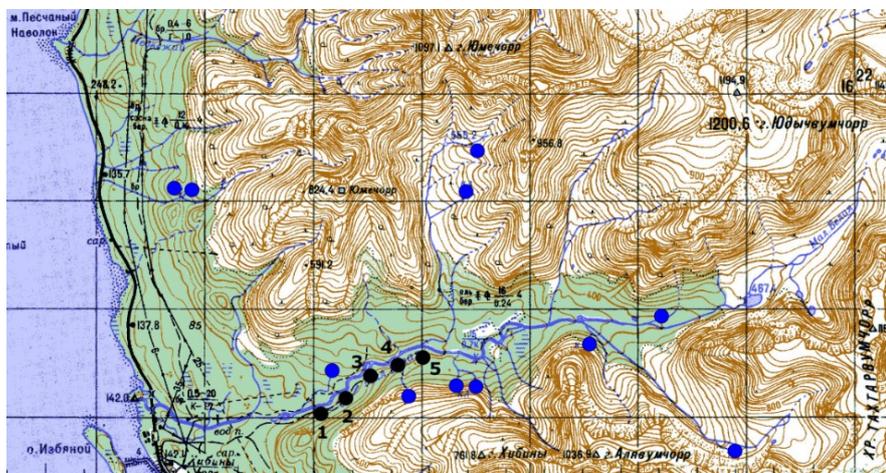


Рис. 1.14. Расположение на топографической карте точек отбора проб воды из родников (кружки синего цвета) и скважин (кружки черного цвета) в районе площади водосбора р. Малой Белой

Для полного анализа химического состава природных вод в долине р. Малой Белой в 2009 г. были отобраны пробы воды из нескольких скважин, а в 2017 г. — из скважины № 1 (проба 6), из руслового потока (проба 7) и из колодца в пос. Хибины (проба 8) (рис. 1.15).

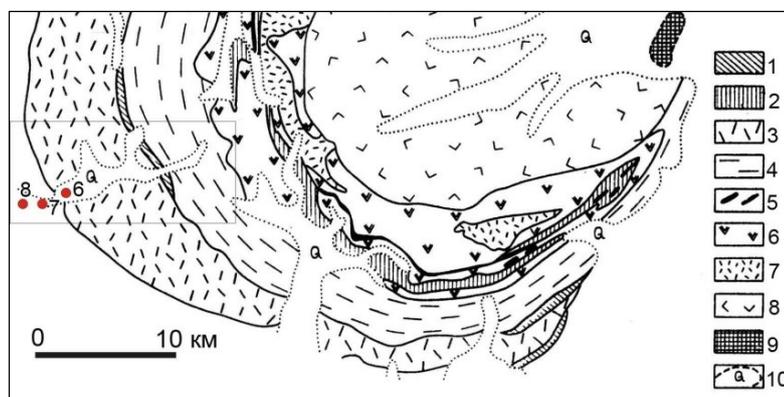


Рис. 1.15. Расположение точек отбора проб воды (кружки красного цвета) на схематической геологической карте южной части Хибинского массива по (Арзамасцев, 1990): 6 — скважина № 1; 7 — р. Малая Белая; 8 — колодец в пос. Хибины. Прямоугольником отмечена площадь водосбора. 1 — перидотиты, пироксениты, мелилитолиты; 2 — ультраосновные фойдолиты; 3 — хибиниты массивные; 4 — хибиниты трахитоидные; 5 — апатитонефелиновые руды; 6 — рисчорриты, ювиты, уртиты массивные; 7 — неравномернозернистые нефелиновые сиениты; 8 — фойяиты; 9 — породы карбонатитового штока; 10 — четвертичные отложения

Все природные воды в долине р. Малой Белой по кислотности классифицируются как нормальные, пресные низкоминерализованные (табл. 1.26). По классу и группе относятся к типу гидрокарбонатные натриевые, массовая концентрация сульфатов в них очень низкая. Концентрации в воде серебра, бериллия, висмута, кобальта, хрома, меди, железа, лития, никеля, фосфора, свинца, селена, таллия и других элементов в наблюдаемых скважинах были ниже предела чувствительности и ниже предельно-допустимых концентраций, значения рН составили 7,6–9,65 (Конухин и др., 2012).

В настоящее время единственным источником воды для хозяйственного и питьевого водоснабжения г. Апатиты является оз. Имандра, несмотря на то что в озеро поступают сточные воды городов и предприятий, расположенных на его берегах. Следует также отметить, что в оз. Имандра впадают реки Белая и Жемчужная, в которые, в свою очередь, также осуществляется сброс хозяйственно-бытовых и сточных вод. С целью уточнения запасов, качества воды и возможности использования месторождения подземных вод в долине р. Малой Белой для водоснабжения г. Апатиты и его пригородов в 2006–2008 гг. были проведены независимые экспертные исследования при участии экспертов Геологической службы Финляндии (ГТК) и Горного института Кольского научного центра РАН.

В результате разведочных работ в долине р. Малой Белой был выявлен напорный водоносный горизонт, характеризующийся высокими фильтрационными свойствами. Месторождение расположено на юго-западном склоне Хибинских гор, 16 км на северо-запад от г. Апатиты, и приурочено к долине р. Малой Белой (Конухин и др., 2010, 2012). В результате проведенных исследований был рекомендован площадной водозабор из восьми скважин глубиной 41–56 м с проектной производительностью 3750 м³/сут каждая.

Таблица 1.26

Химический состав природных вод

	Компоненты раствора, мг/л									
	рН	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	P _{общ.}	
Река Малая Белая	7,34	0,74	5,44	0,07	1,26	10,2	1,5	0,62	0,008	
Колодец	7,12	6,74	16,4	1,6	4,63	45,4	–	11,2	0,013	
Скважина № 1	9,28	0,92	15,2	0,04	1,13	27,8	4,3	0,42	0,014	
Скважина № 2	8,44	0,62	7,17	0,06	1,50	18,6	1,8	–	0,010	
Скважина № 3	8,04	0,80	6,67	0,08	1,55	18,2	2,0	–	0,008	
Скважина № 4	7,98	0,98	6,82	0,10	1,64	19,0	2,2	–	0,009	
Скважина № 5	8,09	0,64	6,46	0,06	1,60	17,3	2,0	–	0,009	
	Al ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Sr ²⁺	Si _{общ.}	Pb ²⁺	U _{общ.}	Ba ²⁺	Ca / P	Ca / Sr
Река Малая Белая	0,001	0,00001	0,00006	0,039	3,22	0,0014	0,00003	0,00085	93	19
Колодец	0,011	0,00001	0,001	0,12	6,0	0,0078	0,00005	0,00304	518	56
Скважина № 1	0,040	0,0001	0,006	0,025	3,78	0,0004	0,00031	0,00010	66	37
Скважина № 2	0,094	0,0008	0,0002	0,018	3,64	0,0003	–	–	62	58
Скважина № 3	0,051	0,0004	0,0002	0,023	3,82	0,0003	–	–	100	35
Скважина № 4	0,045	0,0004	0,0002	0,031	3,94	0,0012	–	–	108	32
Скважина № 5	0,059	0,0002	0,0002	0,020	3,71	0,0003	–	–	71	32

Примечание. Река Малая Белая, колодец, скважина № 1 — см. рис. 1.15.

Для оценки химического состава вод водоносного горизонта долины р. Малой Белой были отобраны пробы из наблюдательных скважин грунтовых вод, родника и р. Малой Белой. Значения рН грунтовых вод составили 7,60–9,65 в поле и 7,28–9,63 в лаборатории. Концентрации почти всех микроэлементов были ниже ПДК. Содержание металлов в подземных водах наблюдательных скважин находилось в диапазоне, мг/л: $0,0005 < \text{Cu} < 0,0008$, $0,0011 < \text{Zn} < 0,0014$, $0,0005 < \text{Cr} < 0,0008$, $\text{Cd} < 0,0001$, $0,005 < \text{Mn} < 0,011$, $\text{Ni} < 0,0008$, $\text{Co} < 0,0015$, $\text{Pb} < 0,0015$. Концентрация Са (моль/л) изменялась от $< 0,02$ (две пробы), $0,02$ (три пробы) до $0,25$ (две пробы) из тринадцати проб (Конухин и др., 2012). Массовые концентрации серебра, бериллия, висмута, кобальта, хрома, меди, железа, лития, никеля, фосфора, свинца, селена и таллия были ниже предельно допустимых значений.

Определение содержания сульфатов, гидрокарбонатов и силикатов на данном этапе работ по указанным скважинам не проводилось, общая минерализация не определялась (Конухин и др., 2012).

Ресурсы скважин были оценены величиной 76,3 тыс. м³/сут, по годовому подземному стоку 90 % обеспеченности. Возраст подземных вод соответствовал 7,5 лет для трещиноватых коренных пород и 4,4 года для всех четвертичных отложений. По результатам выполненных исследований эксперты Геологической службы Финляндии и Горного института Кольского научного центра РАН пришли к общему, однозначному заключению: для города Апатиты лучшим решением обеспечения его чистой питьевой водой является переход на использование подземных источников в районе р. Малой Белой (Конухин и др., 2010, 2012).

Отбор проб был проведен 8 ноября 2017 г. (рис. 1.14, пробы № 6–8). В табл. 1.27 представлены аналитические данные и результаты моделирования. Анализ результатов моделирования и аналитических данных указывает, что самые низкие концентрации по кальцию, магнию, стронцию, железу, серебру и барию содержатся в скважине № 1 долины р. Малой Белой при высоких показателях рН (> 9) и концентрации фтора (4,5 мг/л). Массовые концентрации всех элементов вод р. Малой Белой и подземных вод из скважины входят в интервалы концентраций чистых поверхностных вод (результаты обследования 2001 г. и результаты моделирования взаимодействия «вода — порода» (Мазухина, 2012, с. 60–66)). Относительно высокие концентрации кальция, натрия, магния, калия, нитрата и гидрокарбоната позволяют сделать вывод о загрязнении вод колодца.

Соотношения Са / Sr в указанных источниках составляют 56, 19, 38 соответственно, т. е. в трех источниках соотношения ниже 100. Соотношения Са / Р составляют 518, 91, 68 соответственно. Такая ситуация, скорее всего, должна быть отнесена к категории «чрезвычайной экологической ситуации» (Кравченко, 1998).

Надо отметить, что за последние двадцать лет качественный состав поверхностных вод существенно не изменился. Общая минерализация вод р. Малой Белой в разные гидрологические сезоны составляла 17,7–23,9 мг/л, в скважине № 1 — 50,6 мг/л. В остальных скважинах минерализация вод соответствовала диапазону 28,8–31,5 мг/л. Из основных ионов незначительное превышение норматива СанПиН 2.1.4.1074-01 наблюдалось для железа в колодце вблизи железнодорожной станции Хибинь, общая минерализация воды в котором составляет 74,8 мг/л. Концентрации большинства тяжелых металлов и других неорганических загрязнителей значительно ниже нормативов. В одной из скважин наблюдалось более высокое содержание алюминия — 94 мкг/л, что почти в два раза превышает концентрации в других скважинах.

Таблица 1.27

Аналитические данные (А. Д.) и результаты моделирования (Р. М.)
поверхностных и подземных вод района р. Малой Белой

Параметр	Хибины, колодец		р. Малая Белая		Скважина № 1, долина р. Малой Белой	
	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.
pH	7,12	7,22	7,34	7,34	9,21	9,23
Eh, В		0,825		0,820		0,716
Ca ²⁺	6,74	6,74	0,74	7,40E-01	0,95	0,921
Na ⁺	16,4	16,4	5,44	5,44	14,1	14,1
K ⁺	4,63	4,63	1,26	1,26	1,17	1,17
Mg ²⁺	1,60	1,60	0,070	6,94E-02	0,031	2,99E-02
Sr ²⁺	0,12	1,19E-01	0,039	3,90E-02	0,0250	2,48E-02
Fe	0,305	6,65E-01	0,00038	3,81E-04	9,26E-03	9,26E-03
Fe ²⁺		1,34E-10		4,57E-14		2,41E-16
Fe(OH) ₃		5,13E-02		3,33E-05		1,00E-03
Fe(OH) ₄ ⁻		1,73E-03		1,46E-06		3,43E-03
FeSO ₄		3,39E-12		2,74E-16		—
FeO ₂ ⁻		6,16E-04		5,20E-07		1,22E-03
HFeO ₂		5,19E-01		3,37E-04		1,01E-02
FeO ⁺		4,00E-01		1,94E-04		7,60E-05
FeOH ⁺		2,58E-13		1,20E-16		4,79E-10
Mn _{общ.}	0,01049	1,05E-02	0,00002	2,33E-05	0,00003	3,43E-05
Mn ²⁺		1,04E-02		2,32E-05		3,39E-05
MnSO ₄		1,82E-04		9,58E-08		2,66E-07
MnOH ⁺		7,35E-07		2,24E-09		2,47E-07
MnF ⁺		1,02E-07		5,73E-09		7,23E-08
MnCl ⁺		1,72E-08		2,68E-11		7,58E-11
P _{общ.}	0,013	1,27E-02	0,0081	8,10E-03	0,014	1,44E-02
NO ₃ ⁻	11,2±1,3	1,12E+01	0,62	4,39E-01	0,42	4,19E-01
HCO ₃ ⁻	45,4±6,8	5,33E+01	10,2±2,6	1,39E+01	24,5±6,1	1,92E+01
O ₂		1,17E+01		1,35E+01		1,26E+01
CO ₂		7,7		1,54		2,72E-02
SO ₄ ²⁻		1,14E+01		2,44		4,97
F ⁻	0,02	1,96E-02		4,70E-01	4,2	4,20
Cl ⁻		9,00E-02		6,00E-02	0,12	1,20E-01
Ag	0,00255	2,55E-03	0,00235	2,35E-03	0,00092	9,22E-04
Ag ⁺		4,00E-12		8,91E-11		3,84E-11
AgNO ₃		4,02E-03		3,60E-03		1,45E-03
AgCl		4,34E-14		2,19E-16		5,59E-13
U _{общ.}	0,00005	4,68E-05	0,00003	3,33E-05	0,00031	3,14E-04
HUO ₄ ⁻		6,05E-07		5,60E-07		2,05E-04
UO ₃		5,50E-05		3,91E-05		1,83E-04
UO ₂ OH ⁺		5,50E-07		2,92E-07		1,79E-08
Ba ²⁺	0,00304	3,04E-03	0,00085	8,53E-04	0,00010	9,61E-05
BaCO ₃		6,45E-07		4,24E-08		4,88E-07

Чтобы оценить влияние химического состава пород на химический состав природных вод была сделана основная выборка пород — массивных и

трахитоидных хибинитов (табл. 1.28). Условное влияние их состава на химический состав природных вод около 99 %.

Таблица 1.28

Химический состав нефелиновых сиенитов, массивных и трахитоидных хибинитов Хибинского массива

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Вес. %	ns	ns	khibm	khibm	khibm	khibm	khibt	khibt	khibt	Средн.	Средн.
SiO ₂	55,03	55,01	49,42	49,94	54,61	52,30	55,05	54,06	54,24	53,30	53,10
TiO ₂	0,91	1,11	2,72	1,96	0,77	0,85	0,85	0,76	0,69	1,18	0,97
Al ₂ O ₃	19,60	19,34	16,21	18,45	23,19	21,04	21,28	21,17	20,62	20,10	21,22
Fe ₂ O ₃	2,18	2,61	4,43	2,85	1,75	3,48	4,04	4,55	3,14	3,23	2,39
FeO	3,11	2,97	3,68	4,42	1,77	1,24	0,01	0,01	1,03	2,03	1,65
MnO	0,16	0,18	0,35	0,27	0,13	0,23	0,19	0,19	0,18	0,21	0,20
MgO	0,62	0,63	1,32	1,09	0,34	0,33	0,46	0,33	0,40	0,61	0,70
CaO	1,23	1,79	4,78	3,97	1,01	1,04	1,10	1,20	1,06	1,91	1,87
Na ₂ O	9,76	9,14	9,65	9,71	9,91	11,25	10,29	10,27	11,21	10,13	9,87
K ₂ O	5,97	6,29	4,66	4,85	4,82	5,45	5,86	6,25	5,63	5,53	6,51
P ₂ O ₅	0,22	0,14	0,64	0,38	0,11	0,09	1,16	0,12	0,12	0,33	0,29
CO ₂	0,10	0,12	0,11	0,10	0,48	0,20	–	–	0,06	0,13	0,13
S	0,09	0,08	0,02	0,12	0,01	0,02	–	–	0,18	0,06	–
Cl	0,01	0,01	–	–	0,02	0,01	–	–	0,06	0,01	–
F	0,12	0,10	0,28	0,17	0,10	0,12	–	–	0,14	0,11	0,05
H ₂ O ⁺	0,52	0,31	0,65	0,69	0,20	1,40	0,40	0,70	0,73	0,62	0,71
H ₂ O ⁻	0,08	0,10	0,13	0,23	0,12	0,12	0,10	0,15	0,15	0,10	0,14
Σ	100,6	99,96	99,67	99,77	99,91	99,92	99,77	99,74	100,1	99,59	99,90

Примечание. 1–2 — нефелиновые сиениты (ns), хибиниты массивные (khibm) и трахитоидные (khibt) по (Arzamastsev, 1994); 10 — средний состав выборки из девяти анализов (№ 1–9); 11 — химический состав средней пробы пород Хибинского массива по (Иванова и др., 1970).

При эколого-геохимической оценке небольшой территории, такой как долина р. Малой Белой, с незначительным количеством и однородным типом горных пород, можно использовать фоновые геохимические уровни. В данной работе для верхней части земной коры учитывались кларковые концентрации Sr, Cu, V, Zn, Ni, Pb, Ag, Se, Cd, Hg, Au, U, Ba (Кухаренко и др., 1968) с целью определения их влияния на процессы формирования химического состава водных растворов и коэффициенты водной миграции (Перельман, 1989). Кларки химических элементов в континентальной земной коре широко используются в качестве выявления региональной геохимической специализации фоновых ландшафтов и техногенной геохимической трансформации химического состава природных сред (Касимов, Власов, 2015).

При изучении процессов формирования поверхностных вод в системе «вода — горная порода» в зависимости от степени взаимодействия (ξ) пород с водными растворами в открытых условиях были использованы те же параметры: 100 кг атмосферы, 1 000 кг воды, T = 3 °C, P = 1 бар, порода (100 г) — средний состав пород Хибинского массива (табл. 1.28, № 10).

Анализ полученных аналитических данных и результатов моделирования взаимодействия «вода — горная порода» (табл. 1.28) указывает на сопоставимость концентраций по кальцию, натрию, магнию, стронцию, сульфатам, фтору, гидрокарбонатам и величинам pH. Кроме того, результаты моделирования указывают на возможность присутствия в водах хрома, кобальта и ванадия. Состав новообразованных фаз — мусковит (Msc), апатит (Apt), монтмориллонит (Mnt) и аморфный кремнезем — соответствует новообразованиям, обнаруженным в Хибинском щелочном массиве в результате выветривания нефелина. Минералы каолинит (Kln), иллиты (Il) — смешаннослойные алюмосиликаты, содержат кальций, магний и натрий. По результатам моделирования содержание калия должно быть значительно меньше, чем обнаружено в водах из наблюдательных скважин. Кроме того, в водах из скважин обнаружены нитраты. Сопоставление этих данных с химическим составом поверхностных вод позволяет сделать вывод, что на химический состав подземных вод оказывают влияние и поверхностные воды, содержащие больше, чем природные, такие элементы, как хлор и калий, а также нитраты.

Таблица 1.29

Результаты моделирования системы «вода — горная порода»
(р. Малая Белая, пос. Хибины)

Компоненты раствора, мг/л								
ξ	AlO ₂ ⁻	Al(OH) ₄ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
2	2,78E-06	4,76E-06	1,36E-02	7,63E-02	3,70E-03	4,59E-02	9,06E-06	1,59E-04
1,8	3,85E-06	6,58E-06	2,16E-02	1,21E-01	5,86E-03	7,28E-02	1,48E-05	2,53E-04
1,6	5,78E-06	9,89E-06	3,43E-02	1,92E-01	9,29E-03	1,15E-01	2,33E-05	4,01E-04
1,4	8,11E-06	1,39E-05	5,43E-02	3,04E-01	1,47E-02	1,09E-01	3,62E-05	6,35E-04
1,2	8,30E-06	1,42E-05	8,60E-02	4,49E-01	2,33E-02	9,57E-02	5,67E-05	1,01E-03
1,0	6,00E-06	1,03E-05	1,36E-01	7,03E-01	3,70E-02	1,83E-01	8,84E-05	1,60E-03
0,8	4,65E-06	7,95E-06	2,16E-01	1,11E+00	5,86E-02	3,28E-01	1,37E-04	2,53E-03
0,6	6,31E-06	1,08E-05	2,80E-01	1,80E+00	9,27E-02	3,14E-01	2,10E-04	4,01E-03
0,4	8,97E-06	1,54E-05	4,21E-01	2,91E+00	1,47E-01	2,91E-01	3,06E-04	6,35E-03
0,2	1,33E-05	2,28E-05	6,62E-01	4,66E+00	2,32E-01	2,60E-01	4,03E-04	1,01E-02
0	2,12E-05	3,64E-05	1,05E+00	7,43E+00	3,67E-01	2,23E-01	4,08E-04	1,59E-02
	Pb ²⁺	PbOH ⁺	HVO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Sr ²⁺	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
2	4,01E-06	3,04E-06	4,46E-05	1,20E-03	1,77E-03	5,33E-01	1,43E-02	3,67E-01
1,8	6,59E-06	7,09E-06	1,03E-04	1,90E-03	2,81E-03	8,44E-01	2,27E-02	5,20E-01
1,6	8,61E-06	1,39E-05	2,14E-04	3,01E-03	4,45E-03	1,20E+00	3,60E-02	7,78E-01
1,4	1,07E-05	2,42E-05	3,87E-04	4,78E-03	7,05E-03	1,20E+00	5,70E-02	1,09E+00
1,2	1,34E-05	4,19E-05	6,59E-04	7,57E-03	1,12E-02	1,52E+00	9,03E-02	1,49E+00
1,0	1,46E-05	7,31E-05	1,10E-03	1,20E-02	1,77E-02	2,33E+00	1,43E-01	2,36E+00
0,8	1,52E-05	1,24E-04	1,78E-03	1,90E-02	2,81E-02	3,43E+00	2,27E-01	3,75E+00
0,6	1,63E-05	2,07E-04	2,84E-03	3,01E-02	4,45E-02	3,44E+00	3,59E-01	5,66E+00
0,4	1,63E-05	3,37E-04	4,52E-03	4,78E-02	7,04E-02	3,44E+00	5,68E-01	8,73E+00
0,2	1,54E-05	5,44E-04	7,18E-03	7,57E-02	1,12E-01	3,44E+00	8,99E-01	1,36E+01
0	1,33E-05	8,73E-04	1,14E-02	1,20E-01	1,77E-01	3,44E+00	1,42E+00	2,13E+01

	Cl ⁻	F ⁻	Eh	pH				
2	7,32E-03	3,06E-03	0,893	6,00				
1,8	1,16E-02	4,85E-03	0,885	6,16				
1,6	1,84E-02	7,69E-03	0,875	6,33				
1,4	2,92E-02	1,22E-02	0,867	6,48				
1,2	4,62E-02	1,93E-02	0,859	6,62				
1	7,32E-02	3,07E-02	0,848	6,83				
0,8	1,16E-01	4,86E-02	0,836	7,04				
0,6	1,84E-01	7,11E-02	0,826	7,23				
0,4	2,92E-01	1,11E-01	0,814	7,44				
0,2	4,62E-01	1,75E-01	0,801	7,68				
0	7,32E-01	2,77E-01	0,787	7,94				
<i>Состав новообразованных фаз, моль</i>								
	MnO ₂	FeO(OH)	Kln	Ill	Msc	Apt	Mnt	SiO ₂
2,0	2,94E-05	6,86E-04	2,35E-09	4,06E-09				
1,8	4,67E-05	1,09E-03	4,77E-09	1,01E-08				
1,6	7,40E-05	1,72E-03	3,04E-04	8,07E-04				
1,4	1,17E-04	2,73E-03	1,85E-07	4,78E-03	1,87E-03			
1,2	1,86E-04	4,33E-03		4,70E-09	4,96E-03		4,29E-03	
1,0	2,94E-04	6,86E-03			7,05E-03		7,84E-03	4,33E-09
0,8	4,67E-04	1,09E-02			1,02E-02		1,37E-02	2,58E-03
0,6	7,40E-04	1,72E-02			2,15E-02	3,09E-04	1,49E-02	4,65E-02
0,4	1,17E-03	2,73E-02			3,93E-02	6,02E-04	1,68E-02	1,16E-01
0,2	1,86E-03	4,33E-02			6,74E-02	9,79E-04	1,99E-02	2,27E-01
0	2,94E-03	6,86E-02			1,12E-01	1,56E-03	2,53E-02	4,01E-01

Примечание. Обозначения в тексте.

Сопоставление результатов моделирования вода — порода (табл. 1.29) с результатами химического анализа подземных и поверхностных вод (табл. 1.26) свидетельствует о том, что химический состав природных вод р. Малой Белой сформирован в результате взаимодействия поверхностных, грунтовых и трещинных вод с нефелиновыми сиенитами и хибинитами Хибинского массива. Основным источником поступления микроэлементов в подземные и поверхностные воды является процесс химического выщелачивания их соединений из горных пород и минералов.

Как известно, в результате преобразования воды в атмосферные осадки при испарении или замерзании тяжелые изотопы накапливаются в более конденсированной фазе. В поверхностных водоемах происходит перемешивание вод, и изотопный состав усредняется за короткие промежутки времени. В источниках, имеющих большой подток подземных вод больших возрастов (год и более), а также малое поступление атмосферных осадков и подтоков поверхностных вод, усреднение происходит медленно (до нескольких тысяч лет).

Начиная с 2011 г. в разные сезоны года в Апатитско-Кировском районе проводились систематические исследования метеорных осадков с целью определения в них концентрации тяжелых изотопов водорода и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$). Подобным образом в данном районе были исследованы подземные воды из нескольких скважин и родников (водозаборы «Центральный» и «Ключевой»)

(Гудков и др., 2015). При изучении данных подземных источников была выявлена зависимость концентраций кислорода и водорода от поступления метеорных осадков и глубинных вод. В водах с возрастом десятки лет концентрации $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ не зависели от изменений их концентраций в атмосферных осадках. В молодых водах наблюдались прямые и быстрые изменения, соотносимые с изменениями концентраций кислорода и водорода в атмосферных осадках.

При исследовании р. Малой Белой также были изучены пробы на содержание тяжелых изотопов кислорода и водорода. Формирование водного баланса реки определяется поверхностным стоком, химический же состав вод формируется под влиянием взаимодействия поверхностного и подземного стоков. Изотопные данные позволяют проанализировать условия питания подземных вод. Данные по подземным водам за весь период наблюдений (2017 г.) в координатах $\delta^{18}\text{O}$ — $\delta^2\text{H}$ хорошо согласуются с глобальной линией метеорных вод (ГЛМВ). Разброс точек относительно ГЛМВ незначителен. Вода из р. Малой Белой, лежащая на линии метеорных вод, показывает активный водообмен с родниками и поверхностными источниками (рис. 1.16). Точка, смещенная левее линии метеорных вод (скважина № 1), указывает на значительный вклад подземных источников с более длительным депонированием в подземных условиях (годы).

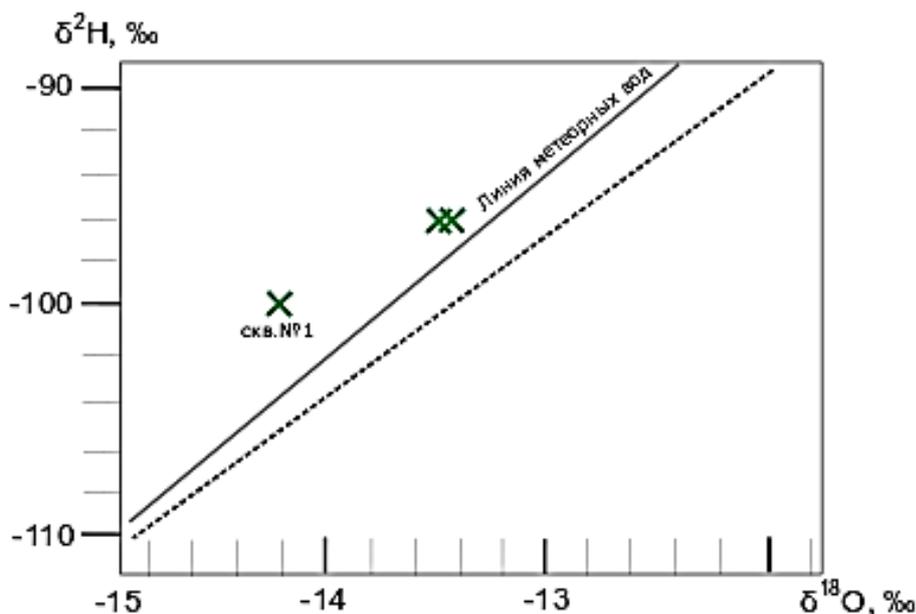


Рис. 1.16. Изотопный состав природных вод в долине р. Малой Белой

Полный гидрохимический анализ показал присутствие в водах таких элементов, как уран, молибден, серебро, барий, никель, ванадий, алюминий, свинец, что пополнило базу данных химического состава подземных вод. Соотношение Ca/Sr во всех пробах было меньше 100, а соотношение Ca/P не соответствовало оптимальному диапазону $1 < \text{Ca}/\text{P} < 2$. Такая ситуация скорее всего должна быть отнесена к категории «чрезвычайной экологической ситуации» (Кравченко, 1998).

Выводы

Проведено ФХМ процессов формирования химического состава поверхностных и подземных вод на водосборной площади р. Малой Белой. Показано, что химический состав природных вод р. Малой Белой сформирован в результате взаимодействия поверхностных, грунтовых и трещинных вод с нефелиновыми сиенитами и хибинитами — породами Хибинского массива. Природный состав вод и соотношения элементов могут быть причиной возникновения некоторых заболеваний у населения, так как эти заболевания возникают из-за избыточности, недостаточности и дисбаланса многих биологически значимых компонентов и их соотношений.

Общие выводы по главе 1

В результате выполненного термодинамического моделирования установлено, что формирование химического состава поверхностных вод происходит в результате взаимодействия атмосферных осадков с интрузивными и осадочными породами Северной Фенноскандии, содержащими кларковые концентрации S, C, F, Zn, Ni, Pb, Cu. Полученные модельные растворы свидетельствуют о том, что формирование поверхностных вод происходит в рамках рассматриваемой системы как результат взаимодействия «вода — порода — атмосфера».

Показано, что химический состав поверхностных и подземных вод сформирован в результате взаимодействия поверхностных, грунтовых и трещинных вод с нефелиновыми сиенитами и хибинитами Хибинского массива, что подтверждено анализом концентраций тяжелых изотопов водорода и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$).

Показано, что уже в природных (чистых) водах соотношения Ca / P и Ca / Sr могут приводить к болезням костей у населения. В костях человека и животных примерно 70 % приходится на гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Группу OH могут заменять F, Cl, O. Кальций может быть изоморфно заменен рядом элементов (Sr, U, Ba и др.), что приводит к заболеванию костей и зубов у населения.

Полный гидрохимический анализ исследованных вод показал присутствие в них таких элементов, как уран, молибден, серебро, барий, никель, ванадий, алюминий, свинец, что пополнило базу данных химического состава подземных вод. Природный состав вод и соотношения элементов могут быть причиной возникновения некоторых заболеваний у населения, так как эти заболевания возникают из-за избыточности, недостаточности и дисбаланса многих биологически значимых компонентов и их соотношений. Установлено, что в исследуемых источниках жизненно необходимые нам элементы — кальций, натрий, калий, магний, сульфат-ион — находятся в химической форме, благоприятной для здоровья человека (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-}). В то же время формы миграции канцерогенных или токсичных элементов, таких как никель, барий, ванадий, стронций, алюминий, свинец, присутствуют в наиболее токсичной форме (Ni^{2+} , Ba^{2+} , HVO_4^{2-} , Sr^{2+}). Способность изоморфно замещать кальций в костях — одно из наиболее коварных последствий действия неорганических соединений свинца, бария и стронция.

Термодинамическое моделирование обладает возможностью дополнить данные по газовой-жидким включениям и экспериментальным исследованиям

в системах «вода — порода» при помощи расчетов в областях, недоступных непосредственному изучению или не охваченных экспериментом. Кроме того, термодинамическое моделирование может решить часть вопросов, пока недоступных другим методам, например эволюции состава раствора при изменении условий (метод многоволновых ступенчатых реакторов). Некондиционность вод по рН, алюминию и фтору присуща водам Хибинского массива. Поскольку воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты (Хибинский..., 1972), усиленная эксплуатация водоносных скважин может привести (и чаще всего приводит) к “подсосу” некондиционных вод из глубин, что подтверждено исследованиями Геологического института КНЦ РАН. Кондиционность этих вод может быть достигнута специальной водоподготовкой (разбавлением богатыми кислородом водами, созданием отстойников, взаимодействием этих вод с геохимическими барьерами и т. д.).

Результаты исследований могут быть полезны в геохимии, гидрологии, экологии, медицине. Меняя систему водоподготовки и питания, можно снизить или вообще избежать заболеваний опорно-двигательного аппарата.

Таким образом, экологические исследования питьевых вод, направленные на совершенствование методов охраны природных вод и водоподготовки, необходимы для обоснования эффективных управленческих водохозяйственных решений, подчиненных приоритетам охраны здоровья населения.

Глава 2. ИЗУЧЕНИЕ ОКРАИННЫХ МОРЕЙ РОССИИ

К территории России прилегают два океана — Северный Ледовитый и Тихий, а также тринадцать окраинных и внутренних морей. Это жизненно важный ресурс развития страны в XXI в., его наличие диктует приоритеты фундаментальных и прикладных исследований в области океанологии. Изучение дальневосточных, сибирских и европейских морей предстоит сфокусировать на процессах эволюции океаносферы — от морской поверхности до дна океанических впадин. Понимание ныне происходящих процессов невозможно без привлечения методов палеоокеанологии, реконструкций палеоклимата, материкового оледенения, речного и ледникового стоков в океан на основе геологических и исторических баз данных, включая инструментальные наблюдения с начала XX в. (Матишов, Дженюк, 2018).

Для России как морской державы актуально обеспечение социально-экономического развития прибрежных зон в условиях глобальных климатических и индустриальных вызовов. Прибрежные зоны России, кстати, самые протяженные по сравнению с другими государствами мира (38 807 км), чрезвычайно разнообразны по природным условиям и, как следствие, освоены крайне неравномерно. Побережья Балтийского, Азовского и Черного морей, южного Приморья, Кольского залива Баренцева моря, Двинского и Кандалакшского заливов Белого моря отличаются высокой концентрацией морского хозяйства, повышенной уязвимостью по отношению к природным и антропогенным воздействиям. В этих районах начиная с XIX в. проводятся систематические морские исследования, действуют центры мирового уровня.

В то же время прибрежные зоны арктических и дальневосточных морей, на которые приходится более 90 % протяженности российских побережий, изучены очень слабо. Их освоение затормозилось в конце прошлого века, когда экономический спад привел к депопуляции арктических территорий.

Для реализации Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации Правительством РФ сформирован государственный План мероприятий на период 2013–2020 гг., утвержденный 16 октября 2013 г. (№ 208п-П16). В план включено 60 приоритетных заданий, при этом Российская академия наук и ее научные организации определены ответственными исполнителями десяти из них. В частности, в Мурманском морском биологическом институте РАН разработана концепция экосистемного мониторинга при освоении арктического шельфа. Получены оценки многолетней динамики химического и радиационного загрязнения морских экосистем. Показано, что роль речного стока наиболее значима в морях Карском и Лаптевых, тогда как в Баренцевом, Белом, Восточно-Сибирском и Чукотском морях в транспорте загрязнителей извне весьма существенна роль морских течений и атмосферных выпадений. Для всех российских арктических морей показана важная роль атмосферных выпадений как источника тяжелых металлов и стойких хлорорганических соединений. На водосборной территории Белого моря со стороны Кольского полуострова сосредоточены основные промышленные предприятия региона: горнодобывающие — АО «ОЛКОН», АО «Апатит», СЗФК, АО «Ковдорский ГОК», ООО «Ловозерский ГОК»; металлургические — АО «Кольская ГМК», ОАО «СУАЛ»; ТЭЦ и др. Кольский

промышленный узел оказывает наибольшее влияние на качество воздуха над Белым морем и над юго-восточной частью Баренцева моря. С учетом того что 54,1 % площади Мурманской области относится к территории водосбора Белого моря (Гордеев и др., 2012), особое значение приобретает прогноз характера распределения растворенного вещества в устьевых зонах многочисленных малых рек Кандалакшского и Терского берегов. Максимальное поступление поллютантов в воздушную среду над акваториями морей от региональных эмитентов происходит в зимний период, а малые реки бассейна Белого моря со стороны Мурманской области (Нива, Умба, Кузрека, Варзуга и др.) имеют преимущественно снеговое питание. Отсюда любую из них можно рассматривать как модельный объект для ретроспективного анализа и прогноза трансформации гидрохимического состава речного стока при интенсивном индустриальном развитии отдельных регионов Арктической зоны. В настоящее время признано, что Белое море могло бы являться модельным объектом для прогноза состояния арктических морей в условиях крупномасштабных планов освоения как их акваторий, так и прибрежных зон. В зонах смешения речных и морских вод происходит существенная трансформация веществ за счет формирования маргинального фильтра (МФ), что заметно снижает антропогенную нагрузку на морские экосистемы. Однако ареалами концентрации антропогенных загрязнителей становятся участки фронтальных зон, включающие локальные прибрежные и эстуарные гидрофронты, пониженные формы донного рельефа, заливы и хозяйственно используемые губы, аккумулирующие материковый и коммунальный стоки. Процессы смешения речных и морских вод в Белом море исследовались главным образом на примере устьевых областей таких крупных рек, как Северная Двина (Кравчишина, Лисицын, 2001), Онега (Долотов и др., 2008), Кемь (Долотов и др., 2004). В отношении малых рек, особенно Кандалакшского и Терского берегов, этот вопрос практически не прорабатывался.

В данной главе даны оценки современного состояния гидрохимического состава малых рек Кандалакшского берега (реки Нива, Умба). Результаты трансформации гидрохимического состава р. Умбы сопоставлены с ее доиндустриальным состоянием (1962 г.). Кроме того, рассмотрена физико-химическая ступень МФ малой реки водосбора Белого моря на примере рек Умбы и Нивы, впадающих в Кандалакшский залив, установлены формы миграции элементов в геохимической системе «река — море» с применением метода ФХМ на ПК «Селектор», показано изменение форм нахождения элементов при смешении вод (изменения солености), выявлены тенденции формирования твердых фаз при разных соотношениях морской и речной вод.

2.1. Изучение гидрохимического состава вод Кольского залива Баренцева моря

Исследования прибрежных зон океанов и морей в своем историческом развитии прошли три этапа. Первый из них приходится на вторую половину XIX в., когда были заложены научные основы морской биологии, организованы первые морские биологические станции (Неаполитанская, Монокская, Гельголандская — в Западной Европе, Севастопольская и Соловецкая — в России). На этом этапе формировалась база знаний, на которой основываются все современные исследования морской среды и биоты. В середине XX в. к этим

исследованиям добавился контроль загрязнения морских вод. Сложилась система комплексного океанологического мониторинга, включающая сеть прибрежных биологических и гидрометеорологических станций, экспедиционные и попутные судовые наблюдения, авиационные съемки и дистанционное зондирование морской поверхности (Кольский..., 2009, с. 9). С начала 1980-х гг. наряду с эксплуатацией морских ресурсов ставятся цели их охраны. Морская экосистема начинает рассматриваться как единый организм, в котором все компоненты тесно взаимосвязаны, и вопрос заключается в том, как эксплуатировать эти ресурсы без слишком сильного давления на всю систему в целом.

В настоящее время изучение результатов деятельности человека как у нас, так и за рубежом производится в основном по двум направлениям: контроль загрязнения водной среды и оценка изменения экологической обстановки в отдельных регионах (Лобковский и др., 2005). Эти работы выполняются различными организациями, которые часто преследуют разные цели (Лобковский и др., 2005, с. 7–8). Данные из ежегодников качества морских вод и отчетов различных организаций не позволяют оценить текущее состояние Кольского и Кандалакшского заливов и разработать прогноз, в том числе учитывающий негативное воздействие на морские системы нефти и нефтепродуктов.

Актуальность работы для Мурманской области обусловлена развитием широкомасштабной транспортировки нефти в акваториях Баренцева и Белого морей. Нефть и нефтепродукты, поступающие в окружающую среду при добыче, переработке, транспортировке, аварийных ситуациях, являются источником серьезной экологической опасности. Наиболее опасны воздействия на окружающую среду в условиях Крайнего Севера.

Принятая в настоящее время система контроля морской среды, как и всей природной системы, основана на нормативах предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ. Однако эти нормативы не отражают реальной картины воздействия на гидробионты в морской среде по многим причинам. Во-первых, ПДК для морской среды получены на основании острых токсикологических экспериментов, которые проводились только на некоторых видах рыб и, соответственно, называются ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Для многих других видов гидробионтов ПДК просто не существуют. Во-вторых, кроме токсических веществ, негативное воздействие на гидробионты и сообщества морских животных могут оказывать другие факторы, например климатические, гидрофизические, сейсмические и др. В-третьих, негативное воздействие, как правило, исходит не только от одного фактора: имеют место комплексные воздействия, механизмы которых довольно сложно выяснить. Кроме того, установлено, что степень воздействия вредного вещества на гидробионты имеет широтную, температурную и другие зависимости. Подробное изучение изменений экологической обстановки в отдельных акваториях производится в основном научными коллективами (биологами, гидрохимиками и др.). Однако часто исследования проводятся в отрыве от вызвавших эти изменения конкретных техногенных или природных факторов. Изучением экологической обстановки в районах промышленного освоения шельфа занимаются также производственники с целью предотвращения техногенных катастроф и уменьшения возможных затрат в случае возникновения аварийных ситуаций.

В основе современной системы геоэкологического мониторинга должен преимущественно лежать принцип прогнозирования (своевременного

предупреждения) нежелательной ситуации, а не реагирование на уже сложившуюся ситуацию (Лобковский и др., 2005, с. 9). Авторы (Лобковский и др., 2005) считают необходимым создание единой математической модели, отражающей протекание геологических, гидрологических, биологических и производственных процессов в их взаимосвязи. Но представленные модели показывают изменение концентраций соединений (С, N, P, NH_4^+ , NO_3^- , Si), а также биомасс гидробионтов (Лобковский и др., 2005, с. 156–157). Кольский залив Баренцева моря относится к числу прибрежных акваторий, отличающихся наиболее напряженной ситуацией в области морского природопользования (Кольский..., 2009, с. 10). История океанологических и биологических исследований Кольского залива совпадает с периодизацией, указанной выше. Изучением геоэкологического состояния геоэкологической среды континентального шельфа Баренцева и Белого морей ФГУНПП «Севморгео» занимается с 1995 г., а мониторингом геологической среды указанных морей в рамках государственной программы — с 1999 г.

В состав наблюдений на станциях мониторинга федеральных полигонов обычно входит определение: концентраций нефтяных углеводородов (НУ), хлорорганических пестицидов (ХОП), тяжелых металлов (ТМ), фенолов, синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ) и специфических для данного района загрязняющих веществ; отдельных показателей среды — концентраций растворенного кислорода (O_2), кислотности среды (рН), нитритного (NO_2^-), нитратного (NO_3^-), аммонийного (NH_4^+) и общего азота, фосфатов и других форм фосфора (Качество..., 2008; Ежегодный..., 2005). Среднегодовые и максимальные концентрации для Кольского и Мотовского заливов Баренцева моря представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Среднегодовые и максимальные концентрации химических загрязняющих веществ в отдельных районах Баренцева моря в 2001–2003 гг.

Ингредиенты	2001 г.		2002 г.		2003 г.	
	С*	ПДК	С*	ПДК	С*	ПДК
1	2	3	4	5	6	7
<i>Кольский залив, Южное колено</i>						
НУ	0,07 0,22	1,4 4	0,16 1,89	3 38	0,06 0,19	1,2 4
Фенолы	0,006 0,008	6 8	0,004 0,007	4 7	0,0003 0,0017	< 0,5 1,7
ПАВ	<0,01 <0,01	<0,5 <0,5	0,01 0,04	<0,5 <0,5	0,01 0,07	<0,5 0,7
Аммонийный азот	–	–	–	–	0,051 0,436	<0,5 <0,5
α -ГХЦГ	–	–	–	–	0,2 0,8	<0,5 <0,5
γ -ГХЦГ	–	–	–	–	1,2 2,9	<0,5 <0,5
ДДТ	–	–	–	–	2,0 6,7	<0,5 <0,5

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6	7
Медь	3,5	0,7	3,2	0,6	3,6	0,7
	25,0	5	8,7	1,7	11,5	2,3
Никель	1,2	< 0,5	1,8	< 0,5	1,9	< 0,5
	23,4	2,3	16,1	1,6	7,0	0,7
Марганец	24,0	< 0,5	66,5	1,3	9,9	< 0,5
	48,0	1,0	229,8	5	47,2	1,0
Железо	428,0	9	243,0	5	71,0	1,4
	858,0	17	820,0	16	203,0	4
Свинец	0,7	< 0,5	2,0	< 0,5	1,1	< 0,5
	4,5	< 0,5	7,2	0,7	5,1	0,5
Ртуть	0,005	< 0,5	0,019	< 0,5	0,00	< 0,5
	0,042	< 0,5	0,062	0,6	0,05	0,5
Кислород	9,47		8,34		9,34	
	6,24		6,47		7,21	
<i>Кольский залив, Среднее колено</i>						
НУ	0,05	1,0	0,02	< 0,5	0,04	0,8
	0,17	2,4	0,05	1,0	0,10	2,0
Фенолы	0,004	4	0,003	3	0,0003	< 0,5
	0,011	11	0,005	5	0,001	1,0
СПАВ	0		< 0,01	< 0,5	0	
	0		0,03	< 0,5	0	
Аммонийный азот	–	–	–	–	0,004	< 0,5
α-ГХЦГ	–	–	–	–	0	
γ-ГХЦГ	–	–	–	–	1,3	< 0,5
ДДТ	–	–	–	–	5,0	0,5
	–	–	–	–	4,0	< 0,5
Медь	2,9	0,6	1,6	< 0,5	2,6	0,5
	7,9	1,6	5,2	1,0	11,5	2,3
Никель	0,5	< 0,5	1,1	< 0,5	1,6	< 0,5
	1,6	< 0,5	2,7	< 0,5	7,6	0,8
Марганец	25,7	0,5	8,6	< 0,5	6,5	< 0,5
	48,0	1,0	23,2	< 0,5	13,5	< 0,5
Железо	368,0	7	193,0	4	36	0,7
	858,0	17	719,0	14	90	1,8
Свинец	0,5	< 0,5	4,1	< 0,5	1,0	< 0,5
	1,4	< 0,5	17,4	1,7	3,4	< 0,5
Ртуть	0,008	< 0,5	0,011	< 0,5	0,00	
	0,042	< 0,5	0,068	0,7	0,03	< 0,5
Кислород	9,71		8,30		9,33	
	9,02		6,90		7,73	
<i>Кольский залив, Северное колено</i>						
НУ	0,05	1,0	0,02	< 0,5	0,02	< 0,5
	0,07	1,4	0,07	1,4	0,06	1,2
Фенолы	0,003	3	0,003	3	0,00001	< 0,5
	0,005	5	0,007	7	0,00009	< 0,5

Окончание таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6	7
ПАВ	0		< 0,01	< 0,5	0	
	0		0,07	0,7	0	
α-ГХЦГ	–		–		1	< 0,5
					8,7	0,9
γ-ГХЦГ	–		–		0,9	< 0,5
					2,2	< 0,5
ДДТ	–		–		2,5	< 0,5
					12,4	1,2
Медь	3,5	0,7	2,2	< 0,5	2,9	0,6
	10,5	2,1	7,5	1,5	9,2	1,8
Никель	0,5	< 0,5	1,2	< 0,5	1	< 0,5
	2,4	< 0,5	2,8	< 0,5	4	< 0,5
Марганец	23,8	< 0,5	6,7	< 0,5	6,8	< 0,5
	47,4	0,9	16,6	< 0,5	12,0	< 0,5
Железо	423,0	9	181,0	4	28,0	0,6
	718,0	14	611,0	12	66,0	1,3
Свинец	0,7	< 0,5	3,5	< 0,5	0,7	< 0,5
	2,3	< 0,5	11,8	1,2	3,2	< 0,5
Ртуть	0,014	< 0,5	0,018	< 0,5	0,01	< 0,5
	0,039	< 0,5	0,068	0,7	0,05	0,5
Кислород	9,77	-	8,21		9,51	
	8,58		7,20		7,79	
<i>Мотовской залив</i>						
НУ	–	–	0,02	< 0,5	0,01	< 0,5
			0,06	1,2	0,04	0,8
СПАВ	–	–	0		0	
			0		0	
Медь	–	–	6,6	1,3	3,6	0,7
			20,3	4	9,4	1,9
Никель	–	–	0,9	< 0,5	0,6	< 0,5
			2,4	< 0,5	3,2	< 0,5
Марганец	–	–	6,0	< 0,5	6,3	< 0,5
			62,1	1,2	15,3	< 0,5
Железо	–	–	277,0	6	31,1	0,6
			965,0	19	75,0	1,5
Свинец	–	–	3,3	< 0,5	0,5	< 0,5
			12,1	1,2	1,4	< 0,5
Хром	–	–	0,95	< 0,5	0,2	< 0,5
			6,88	< 0,5	1,1	< 0,5
Молибден	–	–	4,1	4	3,7	4
			8,5	9	9,1	9
Кислород	–	–	8,81		9,21	
			8,41		7,65	

Примечание. Концентрация С* нефтяных углеводородов, фенолов и растворенного в воде кислорода приведена в мг/л; ПАВ, аммонийного азота, меди, никеля, марганца, железа, свинца, хрома, молибдена и ртути — в мкг/л; α-ГХЦГ, γ-ГХЦГ и ДДТ — в нг/л. Для каждого ингредиента в верхней строке указано среднее за год значение, в нижней — максимальное (для кислорода — минимальное) значение; значения ПДК от 0,5 до 3,0 указаны с десятичными долями, выше 3,0 округлены до целых.

Как видно из таблицы 2.1, предоставленные данные отрывочны, неполны и не дают представления о полном гидрохимическом анализе морских вод.

В задачи проводимого нами исследования входило создание моделей морских вод. Как следует из указанной выше информации, предыдущими исследователями не было сделано ни одного полного гидрохимического анализа морских вод. Именно поэтому нам пришлось сделать отбор проб Кольского залива (рис. 2.1, 2.2). Часть отобранных проб была проанализирована в ЦМС ФГБУ «Мурманское УГМС» на общее содержание нефтяных углеводородов, остальные пробы проанализированы на содержание основных элементов в химической лаборатории Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН.

Проба 1 была отобрана напротив м. Лавна ($69^{\circ}03,294$ N; $33^{\circ}05,424$ E) 1 ноября 2011 г., в 12:35, температура воды + 2,5 °С. Проба 2 отобрана рядом с о. Кильдин ($69^{\circ}19,133$ N; $33^{\circ}06,673$ E) 2 ноября 2011 г., в 10:30, температура воды + 3,0 °С.

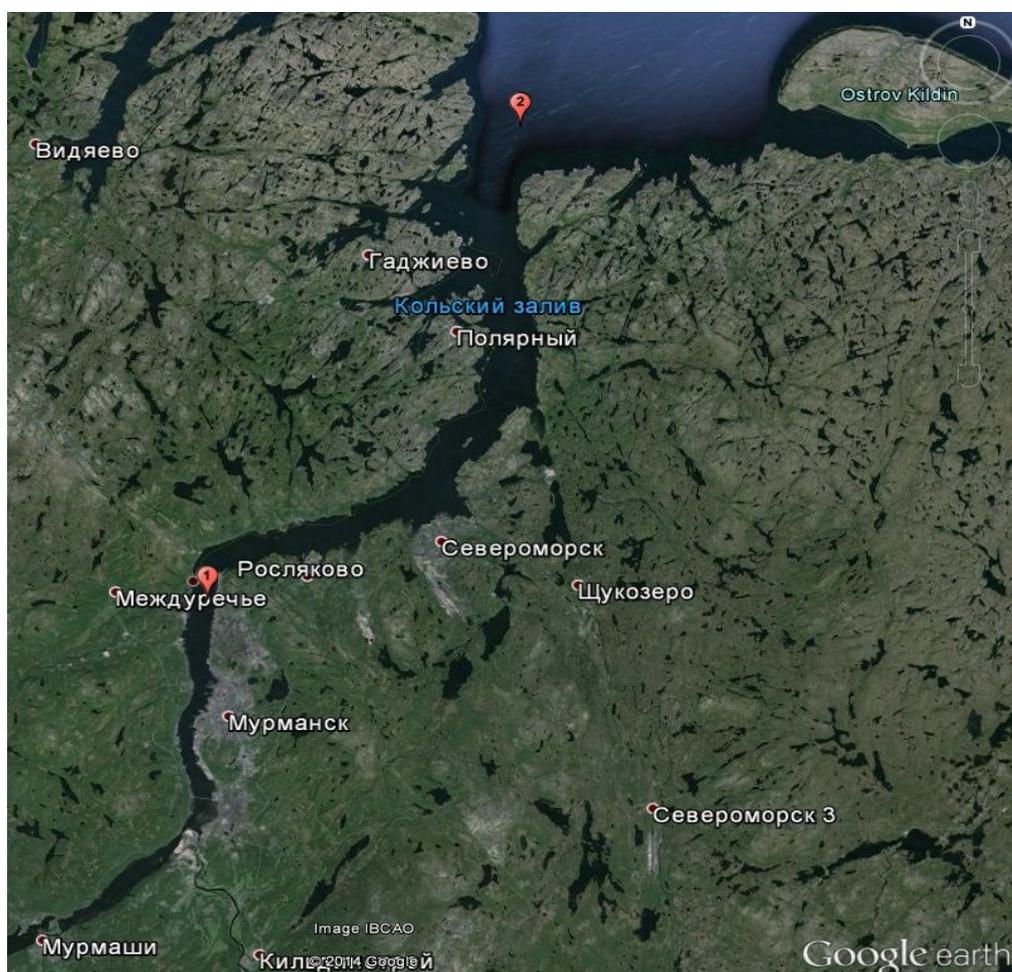


Рис. 2.1. Точки отбора проб Кольского залива, 2011 г.



Рис. 2.2. Отбор проб в Кольском заливе, 2011 г.

В таблице 2.2 представлены аналитические данные химического состава вод, отобранных в указанных точках.

Таблица 2.2

Аналитические данные химического состава вод
Кольского залива, мг/л (октябрь 2011 г.)

Параметр	Проба 1	Проба 2
pH	7,77	8,02
Щелочность, мг-экв/л	1,19	2,21
Электропроводность, мС/см	26,0	49,1
K, мг/л	172,7	346,9
Ca	211,1	405,6
Mg	540,0	1040,0
Na	4903,9	10327,9
NH ₄ ⁺	0,07	0,07
Cl, г/л	11,8	22,1
NO ₃ ⁻	0,1	0,1
SO ₄ ²⁻ , г/л	1,64	3,63
Al _{общ.}	1,50	11,6
Mn _{общ.}	0,05	0,08
Fe _{общ.}	0,075	0,250
PO ₄ ³⁻	0,005	0,010
P _{общ.}	0,012	0,015
Cu ²⁺	0,04	0,08
Zn ²⁺	0,047	0,080
Pb ²⁺	0,020	0,032
Co ²⁺	0,00001	0,00001
Ni ²⁺	0,167	0,480
Cd ²⁺	0,00778	0,023
Cr _{общ.}	0,05	0,06
Si _{общ.}	2,11	0,209
Sr ²⁺	5,50	9,80

Анализ представленной информации указывает на явное распреснение вод Кольского залива. В табл. 2.3 представлены аналитические данные и термодинамические расчеты пробы 2, расчеты по кислороду хорошо совпадают с данными мониторинга.

Таблица 2.3

Аналитические данные и термодинамические расчеты (проба 2)
($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$), мг/л

Параметр	Анализ	Модель	Параметр	Анализ	Модель
pH	8,2	8,02175	Mn ²⁺		5,26E-02
Eh		0,74295	MnSO ₄		4,22E-02
Al	11,6	1,15E+01	MnCl ⁺		1,84E-02
Al(OH) ₂ ⁺		1,15E-03	MnOH ⁺		1,20E-04
AlO ₂ ⁻		1,35E+01	Cu	0,08	7,92E-02
HAIO ₂		3,38E-01	Cu ²⁺		3,03E-02
Al(OH) ₂ ²⁺		1,11E-05	CuOH ⁺		3,31E-02
Al(OH) ₂ ⁺		2,57E-03	CuCl ⁺		3,45E-02
Al(OH) ₃		3,04E-01	CuCl ₂		1,40E-03
Al(OH) ₄ ⁻		1,65E+01	CuCl ₃ ⁻		2,04E-05
Ca	405,6	4,01E+02	Sr	9,80	9,70E+00
Ca ²⁺		2,44E+02	Sr ²⁺		8,22E+00
CaOH ⁺		3,70E-03	SrCl ⁺		1,90E+00
CaCO ₃		4,18E+00	SrHCO ₃ ⁺		1,79E-01
Ca(HCO ₃) ⁺		5,15E+00	SrCO ₃		3,28E-02
CaHSiO ₃ ⁺		2,94E-04	SrOH ⁺		3,56E-05
CaCl ⁺		6,82E+01	Zn	0,080	7,92E-02
CaCl ₂		1,64E+01	Zn ²⁺		2,87E-02
CaSO ₄		3,80E+02	ZnCl ⁺		2,05E-02
K	346,9	3,43E+02	ZnCl ₂		1,14E-02
K ⁺		3,29E+02	ZnOH ⁺		3,80E-02
KSO ₄ ⁻		4,84E+01	ZnCl ₃ ⁻		3,56E-03
KCl		6,70E-01	Pb	0,032	2,37E-02
KOH		1,57E-04	Pb ²⁺		3,41E-04
Mg	1040,0	1,03E+03	PbCl ⁺		3,19E-03
Mg ²⁺		5,62E+02	PbCl ₂		4,92E-03
MgSO ₄		1,69E+03	PbCl ₃ ⁻		1,25E-03
Mg(HCO ₃) ⁺		1,61E+01	PbCl ₄ ²⁻		4,46E-04
MgCO ₃		6,03E+00	PbOH ⁺		1,71E-02
MgOH ⁺		1,44E-01	PbO		3,12E-05
Na	10328	1,02E+04	Ni		1,43E+01
Na ⁺		9,38E+03	Ni ²⁺		4,75E-01
NaCl		1,46E+03	NiOH ⁺		6,99E-04
NaSO ₄ ⁻		1,37E+03	NiO		7,96E-06
NaHSiO ₃		1,41E-01	CO ₃ ²⁻		4,72E-01
NaAlO ₂		1,13E+00	HCO ₃ ⁻		7,09E+01
NaOH		9,32E-03	CO ₂		9,86E-01
Fe	0,250	2,47E-01	O ₂		7,69E+00
Fe(OH) ₃		3,59E-02	SO ₄ ²⁻	3627,6	8,34E+02
Fe(OH) ₄ ⁻		2,84E-02	HSO ₄ ⁻		5,56E-04
FeO ⁺		6,69E-03	SiO ₂		1,26E-01
FeO ₂ ⁻		9,23E-03	H ₄ SiO ₄		3,64E-01
HFeO ₂		3,26E-01	HSiO ₃ ⁻		4,80E-03
Mn	0,08	7,92E-02	Cl ⁻	22123	1,60E+04

Ранее в работе (Мазухина и др., 2008) по отрывочным данным Мурманского гидромета (значения pH, соленость, температура) (Kulik, Harf, 1993; Химия..., 1995) нами был воссоздан химический состав вод Кольского залива, что позволило начать первые исследования по взаимодействию «вода — нефть» в морских водах. Полученные данные мониторинга оказались достаточно близки к компьютерным расчетам 2008 г. по основным катионам и анионам (в мг/л, Ca^{2+} — 323, K^+ — 377, Na^+ — 9700, Mg^{2+} — 1110, Cl^- — 17900, O_2 — 9,27).

Таким образом, с помощью ФХМ была получена первая наиболее полная информация о гидрохимическом состоянии Кольского залива в 2011 г.

2.2. Изучение гидрохимического состава вод Кандалакшского залива Белого моря

Белое море — внутреннее море, средняя глубина которого 67 м, наибольшая — 350 м во внешней части Кандалакшского залива и Бассейне (центральная часть моря). Котловина Белого моря отделена от Баренцева моря подводным порогом, глубина которого составляет 20–40 м, что затрудняет водообмен с Баренцевым морем (Гурский, 2003) (рис. 2.3). Органическое вещество нефтяного происхождения накапливается по направлению движения вод (Швец, 1970). Исследования Ю. Н. Гурского (Гурский, 2003) показали положительные значения Eh в придонных водах и на поверхности илов. В настоящее время, по-видимому, необходимо провести подобные исследования, особенно в районе аварий, а также исследования вод и илов в глубоководных районах для выяснения современного состояния.

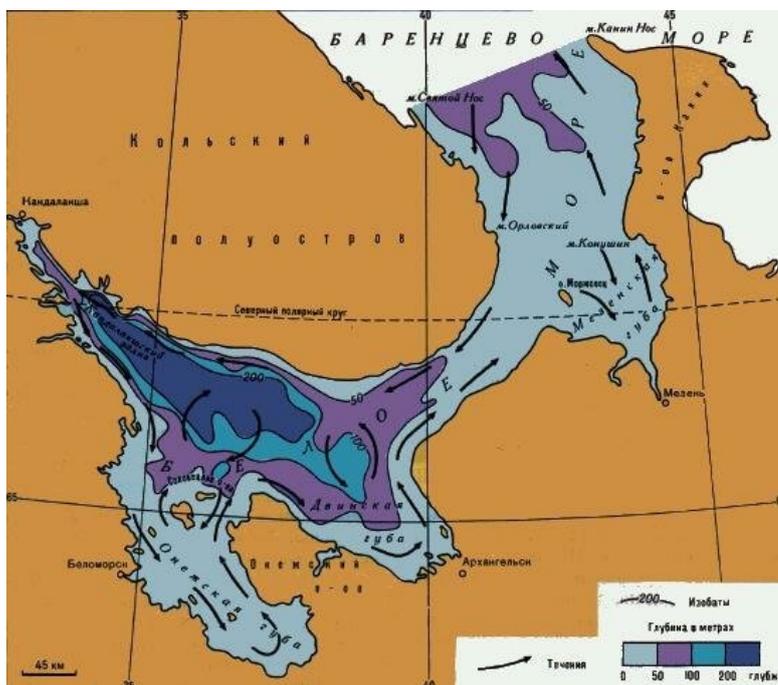


Рис. 2.3. Рельеф дна и схема течений на поверхности Белого моря (<https://travelel.ru/klimat-belogo-morja>)

Закрытое акционерное общество «Беломорская нефтебаза» (Кандалакшский залив, пос. Белое Море) является одним из объектов, в районе которого могут возникать чрезвычайные ситуации локального, муниципального, регионального и федерального значения, обусловленные аварийными разливами нефтепродуктов (Корякин, 2011). В работе (Корякин, Юрченко, 2007) указано, что с введением в эксплуатацию первой очереди нефтебазы (осень, 1970 г.) уже с лета 1971 г. были замечены пятна нефтяных пленок в вершине Кандалакшского залива. Там же перечислены все аварийные разливы 1979–1998 гг., которые были реальной угрозой для биоты Кандалакшского заповедника. Все эти годы и по настоящее время экологический мониторинг проводился сотрудниками заповедника и Мурманского гидромета (Корякин, 2011; Корякин, Юрченко, 2007).

Сведения о распределении микроэлементов Белого моря были получены серией экспедиций, главным образом, на крупных экспедиционных судах типа НИС «Академик Мстислав Келдыш», «Профессор Штокман» и т. д. (Гордеев и др., 2012). Содержание основных ионов Белого моря (данные 1980–1981 гг. в единичном экземпляре) представлены в работе (Гидрометеорология..., 1991, с. 115), а микроэлементов в воде Онежского залива — в работе (Леонова, Бобров, 2012, с. 166–167). Содержание кислорода (1958–1983 гг.) в водах изменялось в пределах 7,25–7,40 мг/л (Максимова, 1990).

В мае 2011 г. в результате разлива нефтепродуктов на беломорской нефтебазе произошла локальная чрезвычайная ситуация. Летом 2012 г. были отобраны пробы поверхностных и придонных вод Кандалакшского залива. Мониторинг вод вершины Кандалакшского залива проводился совместно с Кандалакшским государственным природным заповедником. Район отбора проб представлен на рис. 2.4 и 2.5.



Рис. 2.4. Выход из р. Нивы в Кандалакшский залив

Целью данного этапа работы являлись реконструкция химического состава поверхностных и придонных вод Кандалакшского залива в зоне влияния морских (Белого моря) и пресных вод, выявление антропогенного воздействия, определенного прямыми аналитическими методами и с применением ФХМ (ПК «Селектор»).

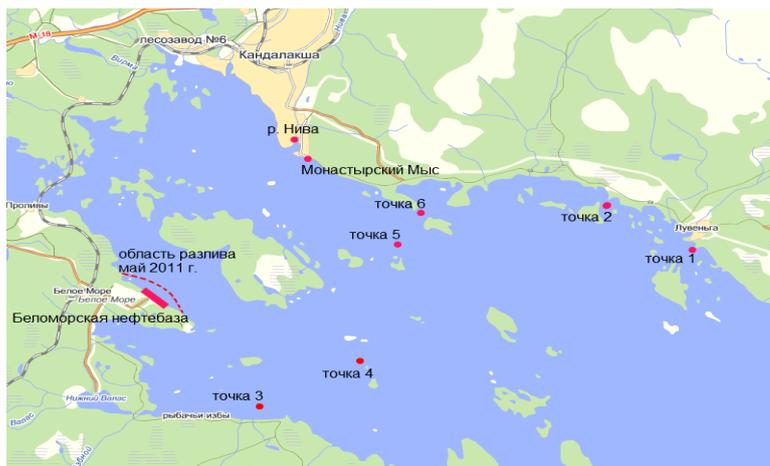


Рис. 2.5. Точки отбора проб, Кандалакшский залив

Объекты и методы прямого аналитического определения

Объектами исследования были выбраны морские воды Кандалакшского залива. Отбор проб поверхностных и придонных вод проведен в июне — июле 2012 г.: № 3 (N 67.2.673, E 32.23.753); № 4 (N 67.3.349, E 32.28.152); № 5 (N 67.5.907, E 32.29.779) и № 6 (N 67.6.429, E 32.30.539) (рис. 2.5). Объекты мониторинга и время отбора проб могли учитывать влияние морских вод Белого моря (прилив), а также влияние пресных вод и антропогенное воздействие (нефтебаза). Отбор проб в точке № 6 был проведен во время прилива. В каждой указанной точке отбирали по три пробы. Отбор вод проводился с помощью пластиковой мерной посуды. В день поступления проб в лабораторию определяли pH вод без предварительной фильтрации потенциометрическим методом. Анализ проводили методами атомно-абсорбционной (пламенная) (Ca, Mg, K, Na) и эмиссионной (Al, Fe, Zn, Mn, Cu, Ni) спектрометрии, анализ общего фосфора, фосфатов, кремния проводили методом спектрофотометрии; анионный состав вод, включающий NO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- , — методом ионообменной хроматографии (аналитик Е. О. Киселева).

Реконструкция ионного состава морских вод

Как указано выше, реконструкция ионного состава морских вод исследовалась в рамках системы Al-B-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e, где e — электрон, опробованный в предыдущих работах (Мазухина и др., 2008, 2009; Мазухина, 2012; Калинин и др., 2013). Расчеты проводились при температуре 25 °C и давлении 1 бар. Результаты аналитических данных и компьютерного моделирования поверхностных и придонных вод точек № 3 и 6 представлены в табл. 2.4–2.7.

Анализ данных мониторинга и аналитических результатов показал вариабельность концентраций всех основных катионов и анионов в поверхностных и придонных водах. Соленость в поверхностных водах изменялась от 16–18 ‰ и только в точке № 6 — 21 ‰. В придонных водах, независимо от глубины, она была более стабильна — 26–27 ‰. Расчеты показали наличие кислорода в поверхностных и придонных водах (кроме точки № 3), содержание которого изменялось от 6,20 до 7,48 мг/л. Значение pH было максимальным только в точке № 6 (8,03), где явно сказалось влияние морских вод Белого моря.

Таблица 2.4

Результаты анализов и термодинамических расчетов состава морской воды (Кандалакшский залив), мг/л

Параметр	Проба № 3 — дно (15 м)		Проба № 6 — дно (9 м)		Параметр	Проба № 3 — дно		Проба № 6 — дно	
	анализ	модель	анализ	модель		анализ	модель	анализ	модель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eh, В		-0,254		0,742	H ₂ S		5,62		
pH	7,65	7,65896	7,96	7,965	O ₂		-		6,60
Al	0,0502	4,99E-02	0,123	1,22E-01	Na ⁺	8089,6	7,65E+03	7773,6	7,24E+03
P	0,005	4,98E-03	0,024	2,38E-02	NaOH		3,09E-03		6,09E-03
C		1,20E+02		3,22E+01	NaAlO ₂		3,76E-03		8,66E-03
Ca ²⁺	291,7	1,99E+02	340,4	2,45E+02	NaCl		9,28E+02		8,80E+02
CaOH ⁺		1,12E-03		2,91E-03	NaSO ₄ ⁻		7,63E+02		6,34E+02
CaCO ₃		8,24E+00		5,33E+00	NaHSiO ₃		4,36E-01		1,72E+00
Ca(HCO ₃) ⁺		2,51E+01		7,79E+00	SO ₄ ²⁻	2294,7	6,60E+02	2122,7	5,83E+02
CaHSiO ₃ ⁺		8,23E-04		4,32E-03	Si	1,67		3,66	
CaCl ⁺		3,94E+01		4,94E+01	SiO ₂		1,15E+00		2,35E+00
CaCl ₂		7,46E+00		9,28E+00	HSiO ₃ ⁻		1,90E-02		8,17E-02
CaSO ₄		1,80E+02		1,97E+02	H ₄ SiO ₄		3,36E+00		6,87E+00
Fe	0,222	2,20E-01	0,1354	1,34E-01	HS ⁻		2,77E+01		-
Fe ²⁺		1,65E-01			Cl ⁻	13908	1,31E+04	14217	1,34E+04
Fe(OH) ₃		6,42E-09		1,97E-02	NO ₃ ⁻	0,1	9,92E-02	0,1	9,92E-02

Окончание таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe(OH) ₄ ⁻		2,19E-09		1,42E-02	NH ₄ ⁺	6,24	6,19E+00	7,39	7,33E+00
K ⁺	276,2	2,66E+02	301,8	2,92E+02	Zn ²⁺	0,0705	3,74E-02	0,124	5,34E-02
KCl		4,17E-01		4,61E-01	ZnCl ⁺		1,96E-02		2,76E-02
KSO ₄ ⁻		2,68E+01		2,58E+01	ZnOH ⁺		1,88E-02		5,55E-02
Mg ²⁺	836,7	5,30E+02	1028,9	6,88E+02	Cu ²⁺	0,05	1,81E-02	0,0467	2,09E-02
MgCO ₃		1,40E+01		9,39E+00	Cu ⁺		9,50E-07		
Mg(HCO ₃) ⁺		9,06E+01		2,97E+01	CuOH ⁺				1,79E-02
MgCl ⁺		1,95E+02		2,60E+02	CuCl ⁺				1,72E-02
MgSO ₄		9,45E+02		1,07E+03	CuCl ₂ ⁻		4,45E-02		
MgHSiO ₃ ⁺		5,53E-03		3,07E-02	Pb ²⁺	0,00183	5,95E-05	0,00353	6,56E-05
Mn ²⁺	0,0050	3,75E-03	0,0287	2,18E-02	PbCl ⁺		3,95E-04		4,43E-04
MnSO ₄		1,75E-03		9,03E-03	PbOH ⁺		1,06E-03		2,56E-03
CO ₃ ²⁻		1,52E+00		8,07E-01	Ni ²⁺	0,189	1,87E-01	0,189	1,32E-01
HCO ₃ ⁻		4,90E+02		1,24E+02	NiOH ⁺		1,01E-04		1,89E-04
CO ₂		1,55E+01		1,89E+00	Sr ²⁺	3,53	2,94E+00	6,95	6,08E+00

Таблица 2.5

Результаты анализов и термодинамических расчетов состава морской воды (Кандалакшский залив), мг/л

Параметр	Проба № 3		Проба № 6		Параметр	Проба № 3		Проба № 6	
	анализ	модель	анализ	модель		анализ	модель	анализ	модель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	7,71	7,72	8,03	8,03	O ₂		7,48		7,00
Al	0,052	5,17E-02	0,0863	8,58E-02	Na ⁺	4939,0	4,69E+03	5914,5	5580
P	0,005	4,98E-03	0,008	7,95E-03	NaOH		2,36E-03		5,51 E-03
C		21,6		27,8	NaAlO ₂		2,52E-03		4,82 E-03
Ca ²⁺	187,5	135	259,6	193	NaCl		379		536
CaOH ⁺		1,06E-03		2,76 E-03	NaSO ₄ ⁻		400		438
CaCO ₃		1,53		4,56	NaHSiO ₃		5,92E-01		1,00
Ca(HCO ₃) ⁺		3,76		5,69	SO ₄ ²⁻	1426,7	4,78E+02	1632	497
CaHSiO ₃ ⁺		1,39E-03		2,63E-03	Si	3,00		2,34	
CaCl ⁺		19,9		31,5	SiO ₂		2,11E+00		1,52
CaCl ₂		2,49		4,68	HSiO ₃ ⁻		4,02E-02		6,03 E-02
CaSO ₄		128		147	H ₄ SiO ₄		6,22		4,46
Fe	0,133	1,33E-01	0,135	2,10E-01	CO ₂		2,54		1,47

Окончание таблицы 2.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe(OH) ₃		1,97E-02		3,06E-02	Cl ⁻	9746	8,23E+03	11303	10400
Fe(OH) ₄ ⁻		7,78E-03		2,52E-02	NO ₃ ⁻	0,1	9,95E-02	0,1	9,94E-02
K ⁺	177,8	173	224,6	218	NH ₄ ⁺	4,26	4,24	7,06	7,02
KCl		1,82E-01		2,73E-01	Zn ²⁺	0,0298	1,61E-02	0,020	8,44E-03
KSO ₄ ⁻		14,9		17,3	ZnCl ⁺		6,03E-03		3,54E-03
Mg ²⁺	536,67	358	807,6	558	ZnOH ⁺		1,10 E-02		1,06E-02
MgCO ₃		2,53		8,29	Cu ²⁺	0,0333	1,81E-02	0,01	4,42 E-03
Mg(HCO ₃) ⁺		13,5		22,4	CuOH ⁺		1,02E-02		4,56 E-03
MgCl ⁺		98,9		171	CuCl ⁺		1,08E-02		2,95E-03
MgSO ₄		649		821	Pb ²⁺	0,00001	3,05E-07	0,0031	5, 65E-05
MgHSiO ₃ ⁺		9,37E-03		1,94E-02	PbCl ⁺		1,51E-06		3,10 E-04
Mn ⁺²	0,0128	9,89E-03	0,011	8,62E-03	PbOH ⁺		7,89E-06		2,67E-03
MnSO ₄		4,78E-03		3,38E-03	Ni ²⁺	0,106	1,05E-01	0,133	1,32E-01
CO ₃ ²⁻		2,96 E-01		7,73 E-01	NiOH ⁺		7,97E-05		1,84E-04
HCO ₃ ⁻		91,2		110	Sr ²⁺	3,01	2,73	5,42	4,90

Таблица 2.6

Результаты анализов и термодинамических расчетов состава морской воды (Кандалакшский залив), мг/л

Параметр	Проба № 4		Проба № 4 — дно (20 м)		Параметр	Проба № 4		Проба № 4 — дно	
	анализ	модель	анализ	модель		анализ	модель	анализ	модель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	7,76	7,76	7,65	7,64	O ₂		7,29		6,56
Al _{общ.}	0,02	1,99E-02	0,0453	4,49E-02	Na ⁺	5426,8	5,13E+03	8291,3	7,68E+03
P _{общ.}	0,005	4,97E-03	0,006	5,95E-03	NaOH		2,86E-03		3,17E-03
C _{общ.}		23,9		3,19E+01	NaAlO ₂		1,07E-03		3,44E-03
Ca ²⁺	212,5	149	308,3	2,08E+02	NaCl		4,51E+02		9,78E+02
CaOH ⁺		1,30E-03		1,28E-03	NaSO ₄ ⁻		4,84E+02		8,18E+02
CaCO ₃		2,07		2,53E+00	NaHSiO ₃		6,42E-01		4,42E-01
Ca(HCO ₃) ⁺		4,57		7,52E+00	SO ₄ ²⁻	1642,3	5,25E+02	1632	6,42E+02
CaHSiO ₃ ⁺		1,53E-03		9,35E-04	Si _{общ.}	2,71		1,68	
CaCl ⁺		2,39E+01		4,63E+01	SiO ₂		1,88E+00		1,16E+00
CaCl ₂		3,25		9,10E+00	HSiO ₃ ⁻		3,97E-02		1,89E-02
CaSO ₄		1,56E+02		2,25E+02	H ₄ SiO ₄		5,55E+00		3,39E+00
Fe _{общ.}	0,133	1,33E-01	0,222	2,20E-01	CO ₂		2,52E+00		4,17E+00
Fe(OH) ₃		1,97E-02		3,26E-02	Cl ⁻	9342,9	8,92E+03	14301	1,34E+04

Окончание таблицы 2.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe(OH) ₄ ⁻		8,59E-03		1,10E-02	NO ₃ ⁻	0,1	9,95E-02	0,1	9,92E-02
K ⁺	190,5	184	224,6	2,81E+02	NH ₄ ⁺	5,21	5,18	5,97	5,92E+00
KCl		2,12E-01		4,66E-01	Zn ²⁺	0,0346	1,77E-02	0,098	4,99E-02
KSO ₄ ⁻		1,76E+01		3,02E+01	ZnCl ⁺		7,27E-03		2,84E-02
Mg ⁺²	573,3	369	860,0	5,31E+02	ZnOH ⁺		1,34E-02		2,68E-02
MgCO ₃		3,21E+00		4,05E+00	Cu ²⁺	0,0361	1,87E-02	0,05	2,55E-02
Mg(HCO ₃) ⁺		1,54E+01		2,61E+01	CuOH ⁺		1,17E-02		1,13E-02
MgCl ⁺		1,11E+02		2,21E+02	CuCl ⁺		1,22E-02		2,31E-02
MgSO ₄		7,45E+02		1,11E+03	Pb ²⁺	0,00001	2,73E-07	0,0009	2,57E-05
MgHSiO ₃ ⁺		9,60E-03		5,64E-03	PbCl ⁺		1,47E-06		1,91E-04
Mn ⁺²	0,0128	9,88E-03	0,0168	1,21E-02	PbOH ⁺		7,86E-06		5,21E-04
MnSO ₄		5,33E-03		6,76E-03	Ni ²⁺	0,10	9,94E-02	0,178	1,76E-01
CO ₃ ²⁻		3,58E-01		3,71E-01	NiOH ⁺		8,39E-05		1,05E-04
HCO ₃ ⁻		1,00E+02		1,28E+02	Sr ²⁺	3,26	2,93E+00	3,76	3,25E+00

Таблица 2.7

Результаты анализов и термодинамических расчетов состава морской воды (Кандалакшский залив), мг/л

Параметр	Проба № 5		Проба № 5 — дно		Параметр	Проба № 5		Проба № 5 — дно (14 м)	
	анализ	модель	анализ	модель		анализ	модель	анализ	модель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	7,76	7,76	7,66	7,66	O ₂		7,45		6,20
Al _{общ.}	0,057	5,67E-02	0,0437	4,33E-02	Na ⁺	4708,0	4,48E+03	8075,5	7,50E+03
P _{общ.}	0,007	6,97E-03	0,027	2,68E-02	NaOH		2,45E-03		3,20E-03
C _{общ.}		2,21E+01		3,61E+01	NaAlO ₂		2,60E-03		3,17E-03
Ca ⁺²	193,0	1,45E+02	298,3	2,09E+02	NaCl		3,50E+02		9,34E+02
CaOH ⁺		1,20E-03		1,29E-03	NaSO ₄ ⁻		3,37E+02		7,16E+02
CaCO ₃		1,71E+00		2,78E+00	NaHSiO ₃		5,41E-01		7,30E-01
Ca(HCO ₃) ⁺		3,85E+00		8,00E+00	SO ₄ ²⁻	1642,3	4,44E+02	2227	6,08E+02
CaHSiO ₃ ⁺		1,38E-03		1,54E-03	Si _{общ.}	2,63		2,74	
CaCl ⁺		2,01E+01		4,41E+01	SiO ₂		1,84E+00		1,90E+00
CaCl ₂		2,42E+00		8,48E+00	HSiO ₃ ⁻		3,91E-02		3,28E-02
CaSO ₄		1,14E+02		1,91E+02	H ₄ SiO ₄		5,44		5,54E+00
Fe _{общ.}	0,0833	8,29E-02	0,167	1,65E-01	CO ₂		2,3		4,40E+00
Fe(OH) ₃		1,23E-02		2,45E-02	Cl ⁻	8486,4	8,16E+03	14326	1,34E+04

Окончание таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe(OH) ₄ ⁻		5,42E-03		8,74E-03	NO ₃ ⁻	0,1	9,95E-02	0,1	9,92E-02
K ⁺	168,4	1,64E+02	277,2	2,67E+02	NH ₄ ⁺	4,2	4,18	8,45	8,38E+00
KCl		1,67E-01		4,33E-01	Zn ⁺²	0,03333	1,77E-02	0,177	9,12E-02
KSO ₄ ⁻		1,24E+01		2,57E+01	ZnCl ⁺		7,27E-03		4,94E-02
Mg ⁺²	573,3	4,22E+02	954,5	6,17E+02	ZnOH ⁺		1,34E-02		4,93E-02
MgCO ₃		3,11E+00		5,15E+00	Cu ²⁺	0,0101	1,87E-02	0,06	3,11E-02
Mg(HCO ₃) ⁺		1,52E+01		3,21E+01	CuOH ⁺		1,17E-02		1,38E-02
MgCl ⁺		1,10E+02		2,44E+02	CuCl ⁺		1,22E-02		2,67E-02
MgSO ₄		6,40E+02		1,09E+03	Pb ²⁺	0,0038	2,73E-07	0,0043	1,26E-04
MgHSiO ₃ ⁺		9,18E-03		1,16E-02	PbCl ⁺		1,47E-06		8,90E-04
Mn ⁺²	0,0177	1,41E-02	0,0168	2,06E-02	PbOH ⁺		7,86E-06		2,56E-03
MnSO ₄		5,69E-03		9,72E-03	Ni ²⁺	0,10	9,94E-02	0,1889	1,87E-01
CO ₃ ²⁻		3,42E-01		4,53E-01	NiOH ⁺		8,39E-05		1,12E-04
HCO ₃ ⁻		9,22E+01		1,43E+02	Str ²⁺	5,4333	2,93E+00	6,1667	5,36E+00

Аналитические данные (содержание основных ионов — Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) и результаты компьютерного моделирования, содержание кислорода, HCO_3^- (точка № 6, поверхностные и придонные воды) сопоставимы с химическим составом вод Онежского залива и Белого моря (Леонова, Бобров, 2012, с. 166–167). Анализ данных (точки № 5 и 6, табл. 2.4, 2.5, 2.7) показывает сопоставимость концентраций Cu, Sr, Pb, Zn, Fe, Mn. Причем концентрации Cu, Zn, Mn на порядок выше представленных в работе (Леонова, Бобров, 2012), тогда как концентрации Sr, Pb, Fe достаточно близки к данным цитируемой работы.

В точках № 3 и 4 воды более распресненные (табл. 2.4, 2.5, 2.6). Концентрации всех основных ионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) значительно ниже, чем в точках № 5 и 6, при сопоставимости концентраций Cu, Sr, Zn, Fe, Mn. Результаты моделирования химического состава донных вод (точка № 3; табл. 2.4) указывают на высокие содержания углекислого газа, сероводорода, гидрокарбонатов (HCO_3^-) и отсутствие кислорода ($E_h < 0$). Все это свидетельствует о трансформации углеводородов, которые, возможно, попали туда в мае 2011 г. или в результате постоянного подтока НУ от нефтебазы. М. В. Иванов (Иванов, 2007) предупреждает, что низкие значения E_h ($E_h < 100$ мВ) на поверхности осадков — тревожный сигнал, говорящий о близости к порогу сильной органической нагрузки, вызывающей замор бентосных организмов. Таким образом, результаты моделирования свидетельствуют о явном экологическом неблагополучии для жителей дна, соседствующих с нефтебазой, и уже во время мониторинга необходимо проводить экспресс-оценку окислительных условий придонных вод и в грунте.

Данные выводы нашли подтверждение в результатах Федерального мониторинга геологической среды, которые выполнялись ФГУНПП «Севморгео» с 2001 по 2011 гг. Согласно отчету ФГУНПП «Севморгео» по комплексному геоэкологическому изучению кутовой части Кандалакшского залива (Корнеев и др., 2012), в 2009 г. отсутствие зоны окисления при отборе донных отложений было зафиксировано на Кандалакшском рейде, напротив порта. На поверхности осадков были развиты черные илы, с которыми были связаны повышенные концентрации тяжелых металлов и нефтепродуктов.

2.2.1. Пространственное варьирование гидрохимических показателей на мелководьях вершины Кандалакшского залива

В связи с развитием промышленности в Кандалакшском регионе, мониторинг гидробиологических и гидрологических систем, ведущийся на территории Кандалакшского природного заповедника, требует перехода к более широкой сети станций наблюдения. Этот процесс затрудняется тем, что вершина Кандалакшского залива Белого моря обладает целым рядом особенностей, отличающих ее от других морских акваторий. Гидрологические особенности акватории определяются многочисленными пресными водотоками, играющими ключевую роль в формировании химического состава вод. Устья нескольких крупных рек, слив пресных вод из Канда-губы и канал Нивской ГЭС формируют градиенты солености, что неизбежно определяет и градиентный характер биологических систем. Однако на эти градиенты накладываются и разнообразные факторы, определяющие мозаичное распределение биоты (острова со сложным рельефом, крупные скопления различных эдификаторов). Дополнительным

источником пространственной изменчивости являются многочисленные существующие и планируемые промышленные предприятия и хозяйства марикультуры. Наложение всех этих особенностей затрудняет создание мониторинговых программ. В связи с этим крайне важно при планировании мониторинга хорошо представлять степень пространственной изменчивости тех или иных отслеживаемых параметров. Это важно как с точки зрения дизайна закладки учетных площадей, что является базисом для надежного выявления и доказательства антропогенного воздействия, так и в плане логистики проведения работ, поскольку каждый анализ требует определенных ресурсов. Для такого проекта наиболее адекватной оказывается сетка станций, расстояние между которыми определяется единицами километров. Однако столь густая сеть станций, являясь оптимальной для биологического мониторинга, может быть крайне дорогостоящей для гидрохимических анализов. Эта проблема и определила задачу данного исследования — установить, какие из гидрохимических показателей демонстрируют значимое варьирование в пространстве, соизмеримом с разрешающей способностью сети мониторинговых станций, необходимых для проведения широкомасштабного гидробиологического и гидрохимического мониторинга.

Нами было выбрано две точки, расположенных на расстоянии 3 км друг от друга в районе двух литоральных мидиевых банок (координаты: точка № 1 N 67°6'46.72, E 32°38'39.18; точка № 2 N 67°5'47.74, E 32°42'18.85). Между двумя точками располагается устье крупной р. Лувеньги (точка № 1 располагается северо-западнее ее устья, а точка № 2 — юго-восточнее (рис. 2.5)). В каждой точке во время отлива было взято по три пробы воды, которые в дальнейшем были подвергнуты гидрохимическому анализу. В табл. 2.8 показаны химические составы речных вод и вод приустьевых областей Кандалакшского залива.

В таблице 2.9 представлены результаты термодинамических расчетов и приведены данные для сравнения по средним концентрациям основных катионов и анионов океана (Рыбчак, 2011; Гаррелс, Крайст, 1968; Павлов и др., 2008).

Анализ данных показывает, что наиболее значимые пространственные различия наблюдаются в концентрации ионов Na, K, Ca, Mg, S, Cl, Mn, Ni, Si. Вместе с тем в обеих точках отмечается высокое содержание алюминия и марганца. Наличие иона аммония NH_4^+ в столь значительных концентрациях, вероятно, является следствием соседства плотных поселений мидий, представленных в точках взятия проб.

Сопоставление характеристики вод Кандалакшского залива с водами океана показывает, что концентрации элементов Ni, Cu, Zn на несколько порядков выше в водах Кандалакшского залива. При этом показатели электропроводности, концентрация ионов Na, Mn, Ni были выше в точке № 1, т. е. западнее устья Лувеньги (ближе к Кандалакше), а концентрация ионов кремния, напротив, выше в точке № 2, т. е. восточнее устья Лувеньги.

Таким образом, проведенные анализы показывают, что среди гидрохимических показателей явно существуют такие величины, которые демонстрируют значимое варьирование в масштабах единиц километров. Следовательно, для эффективного гидрохимического мониторинга необходима достаточно плотная сеть станций, разнесенных на расстояния в несколько километров. Крупные острова Северного и Лувеньгского архипелагов, а так же устья крупных рек видятся как наиболее перспективные опорные точки для закладки мониторинговых точек.

Таблица 2.8

Сравнение химического состава речных вод и вод приустьевых областей
Кандалакшского залива

Объект	Кандалакшский залив, Монастырский мыс	Река Нива	Район устья р. Лувеньги	
Дата отбора	24.09.2011	24.05.2012	30.12.2011	03.01.2012
Номер пробы	2	4	3	6
<i>Параметры, мг/л</i>				
pH	7,55	7,15	7,68	7,63
Щелочность, мг-экв/л	1093	170	1485	930
Электропроводность, мС/см	16,87	0,045	38,30	19,80
K ⁺	135,0	0,61	260,9	130,4
Ca ²⁺	169,2	2,70	336,8	168,4
Mg ²⁺	495,0	1,10	942,5	388,9
Na ⁺	2312	5,12	8506	4333
NH ₄ ⁺	0,62	0,47	20,29	6,76
Cl ⁻	7928	4,0	15330	7234
NO ₃ ⁻	7,7	0,1	0,1	0,1
SO ₄ ²⁻	1212	5,3	3641	2306
Al _{общ.}	0,0440	0,163	0,02	0,42
Mn _{общ.}	0,0001	0,0009	0,07	0,03
Fe _{общ.}	0,0833	0,0500	0,17	0,08
PO ₄ ³⁻	0,005	0,005	0,005	0,005
P _{общ.}	0,005	0,005	0,027	0,006
Cu ²⁺	0,0082	0,0018	0,06	0,04
Zn ²⁺	0,0188	0,0012	0,038	0,016
Pb ²⁺	0,231	0,00001	0,0210	0,0250
Co ²⁺	0,00001	0,00006	0,00001	0,00001
Ni ²⁺	0,1667	0,0012	0,233	0,100
Cd ²⁺	0,00650	0,00001	0,00380	0,00070
Cr _{общ.}	0,00001	0,00450	0,00001	0,00001
Si _{общ.}	1,88	6,63	1,34	1,96

Таблица 2.9

Результаты анализа и компьютерные расчеты ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$), мг/л

Параметр	Точка 1 (западнее Лувеньги)		Точка 2 (восточнее Лувеньги)		Океан
	анализ	модель	анализ	модель	
1	2	3	4	5	6
pH	7,62	7,62	7,68	7,69	8,15
Al	0,33	0,328	0,63	0,627	0,0011
P _{общ.}	0,013	0,0129	0,014	0,0139	0,059
C _{общ.}		8,54		8,87	27,6
Ca ²⁺	252,6	132	189,5	118	400,8
CaOH ⁺		0,00094		0,00099	
CaCO ₃ ^o		0,585		0,641	

Окончание таблицы 2.9

Ca(HCO ₃) ⁺		1,72		1,61	
CaHSiO ₃ ⁺		0,00049		0,00091	
CaCl ⁺		26,8		17,6	
CaCl ₂ [°]		4,19		2,02	
CaSO ₄ [°]		349		202	
Fe	0,13	0,129	0,1	0,0996	0,00050
Fe(OH) ₃		0,0191		0,0148	
Fe(OH) ₄ ⁻		0,00575		0,00527	
K ⁺	182,6	171	147,8	142	391,0
KCl [°]		0,228		0,138	
KSO ₄ ⁻		34,7		18,7	
Mg ⁺²	657,7	299	466,7	261	1288
MgCO ₃ [°]		0,827		0,883	
Mg(HCO ₃) ⁺		5,28		4,81	
MgCl ⁺		114		72,6	
MgSO ₄ [°]		1520		854	
MgHSiO ₃ ⁺		0,0028		0,0051	
Mn ²⁺	0,07	0,0421	0,03	0,0209	0,00197
MnSO ₄ [°]		0,0574		0,0183	
MnCl ⁺		0,0107		0,00386	
CO ₃ ²⁻		0,0807		0,102	
HCO ₃ ⁻		35,7		37,9	146,4
CO ₂ [°]		1,3		1,17	16,2
O ₂ [°]		8,14		8,14	
Na ⁺	6450	5940	4476,19	4230	10805
NaOH [°]		0,0025		0,0021	
NaAlO ₂ [°]		0,0217		0,0296	
NaCl [°]		604		316	
NaSO ₄ ⁻		1190		552	
NaHSiO ₃ [°]		0,245		0,363	
S _{общ.}	1135,3		638,6		897,8
SO ₄ ²⁻		935		622	
Si	1,18		2,08		2,02
SiO ₂ [°]		0,826		1,47	
HSiO ₃ ⁻		0,012		0,0253	
H ₄ SiO ₄ [°]		2,43		4,35	
Cl ⁻	9974,1	9460	7312,4	7040	19499
NO ₃ ⁻	0,02	0,0268	0,02	0,0199	
NH ₄ ⁺	16,2	16,1	9,1	9,06	
Zn ²⁺	0,025	0,0128	0,019	0,0101	0,000399
ZnCl ⁺		0,00664		0,0038	
ZnOH ⁺		0,00799		0,00731	
Cu ²⁺	0,04	0,0204	0,04	0,0213	0,000102
CuOH ⁺		0,0105		0,0128	
CuCl ⁺		0,0169		0,0129	
Pb ²⁺	0,027	0,00078	0,038	0,00112	2,07E-06
PbCl ⁺		0,00525		0,00554	
PbOH ⁺		0,0184		0,0309	
Ni ²⁺	0,167	0,166	0,1	0,0995	0,000499
NiOH ⁺		0,000115		8,1E-05	

2.3. Моделирование взаимодействия «нефть (углерод, нефтепродукты) — природные воды — атмосфера» в морских и пресных водах

Углерод является вездесущим и активным участником многообразных превращений, которые происходят на поверхности и в недрах Земли. Нефть и нефтепродукты, поступающие в окружающую среду при добыче, переработке, транспортировке, аварийных ситуациях, являются источником серьезной экологической опасности. Наиболее опасны воздействия на окружающую среду в условиях Крайнего Севера. Над решением проблемы взаимодействия нефтяных углеводородов с водой работали многие поколения ученых. Нефтегазопроисковая гидрогеология внесла свой вклад в изучение этой проблемы (Швец, 1970, 1973; Крайнов, Швец, 1980). Вначале это было описательное, качественное изучение процессов растворения, дегградации углеродсодержащих веществ (Потылицын, 1882; Сулин, 1948; Леонов, Пищальник, 2005 и др.). В последние три десятилетия, благодаря использованию термодинамического моделирования, достигнуто более глубокое понимание и объяснение процессов, которые связаны с физико-химическим взаимодействием в основополагающей для земной коры системе «вода — порода — газ — органическое вещество» (Вернадский, 2003).

К одному из наиболее важных результатов этой области науки относится формулирование (Helgeson et al., 1993) и развитие (Price, DeWitt, 2001) концепции гидролитического диспропорционирования органического вещества (ОВ) — hydrolytic disproportionation of organic matter (HDOM). Гидролитическое диспропорционирование — это процесс химического взаимодействия ОВ с водой, ОВ окисляется водой, которая в этом процессе является одновременно и окислителем и восстановителем с образованием органических компонентов различной степени окисления углерода на пути к полному термодинамическому равновесию с конечными продуктами CH_4 , CO_2 , $\text{C}_{(\text{ТВ})}$. Образование значительного количества органических кислот — ключевая идея концепции HDOM. Согласно (Helgeson et al., 1993), диспропорционирование происходит таким образом, что реакции окисления в системе С–О–Н сбалансированы по степени окисления углерода реакциями восстановления. Если в условиях полного термодинамического равновесия часть компонентов, содержащих углерод, будут окислены до C^{+4} (карбонаты), то другая часть будет восстановлена до C^{-4} (метан).

2.3.1. Результаты моделирования взаимодействия «нефть — вода» с морскими и пресными водами Кольского полуострова

Как указано выше, в акваториях Баренцева и Белого морей развита широкомасштабная транспортировка нефти. На основании результатов отбора проб вод Кольского (октябрь 2011 г.) и Кандалакшского (осень 2011 г., январь 2012 г.; лето 2012 и 2013 гг.) заливов была поставлена и решена задача в рамках системы «нефть (углерод, нефтепродукты) — природные воды — атмосфера» оценить воздействие на экосистемы разливов нефти и нефтепродуктов в условиях Кольского и Кандалакшского заливов (рис. 2.5).

В рамках проведенных ранее исследований:

– созданы специализированные базы термодинамических данных, включающие жидкие, твердые, органические компоненты, предназначенные для исследования процессов трансформации нефтепродуктов;

– с помощью многорезервуарной динамической модели разработаны сценарии процессов растворения и деструкции нефти (модель учитывала важнейшие механизмы преобразования углеводородов в природных водах: перенос, испарение, растворение, седиментацию);

– разработана методика расчета метастабильных равновесий, устанавливающихся при взаимодействии газов (Г), жидких углеводородов (УВ), водных растворов (Р), твердых углеродсодержащих фаз (УФ);

– в список базовой модели мультисистемы включено 24 независимых компонента (Al-B-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e), 872 зависимых компонента, в том числе в водном растворе — 295, в газовой фазе — 76, жидких углеводородов — 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ — 390 (Чудненко и др., 2008).

В данной работе на базе уже ранее выполненных исследований была усовершенствована термодинамическая модель взаимодействий в мегасистеме «нефть (углерод, нефтепродукты) — природные воды — атмосфера», адаптированная к условиям этих объектов Мурманской области и позволяющая оценивать экологическую обстановку и прогнозировать негативное воздействие разливов нефти и нефтепродуктов (Мазухина и др., 2009; Мазухина, 2012).

Гипотеза гидrolитического диспропорционирования при высоких температурах и давлениях (Helgeson et al., 1993) доказывает возможность существования в этих условиях таких компонентов, как CO₂, CH₃COOH, CH₃COO. В работе (Павлов и др., 2008) показано, что карбоновые кислоты могут образовываться в зоне гипергенеза. При исследовании спектра субстратов метаногенов установлено (Косолапов, 2002), что они являются первичными по отношению к микробиологическому метаногенезу и среди них в большинстве пресноводных экосистем доминируют ацетат, водород и углекислый газ, а это служит подтверждением протекания процессов диспропорционирования.

Физико-химическая модель взаимодействия атмосферных вод с угольными пластами (Авченко и др., 1999) позволяет прийти к заключению о равновесности подземных вод Нежинского месторождения с азотно-углекислой атмосферой (в которой присутствует метан и сероводород) и показывает, что в условиях с Eh < 0 щелочность повышается за счет образования NH₄⁺. Предлагается следующая схема образования NH₄⁺:



Как правило, в анализах химических составов вод отсутствуют данные по содержанию азота в воде, поэтому на основании только аналитической информации нельзя делать однозначные выводы о равновесности или неравновесности воды и атмосферы. Возможным выходом в данной ситуации является восстановление исходных анализов с помощью ФХМ, которое позволяет оценить содержание азота с помощью модели поверхностных вод, открытых к атмосфере.

В рамках данного этапа исследования с помощью ФХМ были определены различия взаимодействия «нефть — вода» с морскими и пресными водами.

Объектами исследования были выбраны пресные воды р. Нивы, воды, насыщенные газами атмосферы (дождевые воды), воды оз. Большой Вудъявр (1930 г.) и морские воды — воды Кольского и Кандалакшского заливов.

Аналитические данные по химическому составу вод р. Нивы взяты из (Справка..., 2008), морские воды (Кандалакшский залив) опробовались во время экспедиции в сентябре 2011 г. (координаты: точка № 1 — N 67°07,3507, E 32°26,1794; точка № 2 — N 67°07,3124, E 32°26,2627). Отбор проб вод Кольского залива проведен в октябре 2011 г. (точка № 1 — N 69°03,294, E 33°05,424; точка № 2 — N 69°19,133, E 34°06,673). Химический состав вод оз. Большой Вудъявр после экологической катастрофы 1930-х гг. восстановлен с помощью ФХМ (Мазухина и др., 2007, 2009). Состав чистых дождевых вод был смоделирован как взаимодействие 1 кг атмосферы и 1000 кг воды (рН = 5,6).

В ходе проведенного исследования поставлены и решены следующие задачи: 1) по аналитическим данным созданы термодинамические модели пресных и морских вод (табл. 2.3, 2.10) (Мазухина, 2012); 2) изучены различные сценарии взаимодействия морской и пресной вод (1000 кг) с нефтью (100 г), где количество нефти учитывалось в зависимости от степени взаимодействия — 10^{ξ} . В моделях ξ изменялась от 3 до -2, что соответствовало изменению содержания нефти от 0,1 мг/л до 10 г/л в системе «вода — нефть». Состав нефти, мас. %: С — 86, Н — 13 (Эрих, 1969). Все расчеты проведены при 25 °С и $P = 1$ бар.

Исследования проводились при следующих допущениях: 1) взаимодействие воды (морской, пресной) с нефтью происходит в закрытых относительно атмосферы условиях (в природных системах это может соответствовать постоянному подтоку нефти в водную среду); 2) конечные продукты разложения нефти — CO_2 и CH_4 ; 3) расчеты выполнялись с азотфиксацией (т. е. с образованием в восстановительных условиях NH_3 и NH_4^+) и без нее.

Анализ результатов моделирования показал как сходства, так и различия в проявлении взаимодействия «вода — нефть» в морских и пресных системах относительно основных гидрогеохимических показателей: возникновение окислительно-восстановительного барьера; изменение значений рН; образование органокомплексов и состав новообразованных фаз.

Характер изменения рН и Eh в системе «вода — нефть» в зависимости от степени взаимодействия с нефтью (рис. 2.6) позволяет выявить явную закономерность образования окислительно-восстановительного барьера в морских ($0,1 < \xi < 0,08$) и пресных ($\xi = 0,07$) водах. В пресных водах значения рН смещены в более кислую область, тогда как в морских водах этого не происходит из-за образования карбонатов, которые образуются не при всех ξ , а при $3 < \xi < 2$ и $-0,5 < \xi < -2$ (Кольский залив, точка № 2, рис. 2.7, а–в). В газовой фазе формируется сероводородная азотно-углекислая метановая атмосфера (рис. 2.7, г). Образование NH_4^+ -иона не оказывает существенного влияния на изменение значений рН морских вод, в пресных же водах появление NH_4^+ приводит к формированию щелочной среды (рис. 2.8, б).

Содержание растворенных НУ (0,1–0,4 мг/л) (Леонов, Пищальник, 2005; Baker et al., 1990; Grahl-Nielsen, 1987) в нашем случае соответствует изменению значений ξ от 3 до 2,5. Существование в водном растворе карбоновых кислот контролируется парциальным давлением углекислого газа и кислорода (Леонов, Пищальник, 2005). Изменение парциального давления CO_2 представлено на рис. 2.8, а. Согласно результатам наших исследований, образование органокомплексов происходит при $0,1 < \xi < 0$ в морских водах и при $0,01 < \xi < 0$ в пресных, причем концентрации $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$, $\text{MgCH}_3\text{COO}^+$, $\text{NaCH}_3\text{COO}^0$ в морских водах выше, чем в пресных, на два порядка (рис. 2.9, а, б).

Таблица 2.10

Результаты анализов и термодинамических расчетов состава воды р. Нивы и морской воды
(Кандалакшский залив, Монастырский мыс)

Параметр	Река Нива		Проба 1 (Монастырский мыс)		Параметр	Река Нива		Проба 1 (Монастырский мыс)	
	анализ	модель	анализ	модель		анализ	модель	анализ	модель
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	7,35	7,34	7,55	7,55	O ₂		8,22		8,09
Al	0,0506	5,06E-02	0,032	3,19E-02	Na ⁺	4,92	4,91	2328	2250
P _{общ.}	0,005	4,99E-03	0,015	1,50E-02	NaOH		1,17E-06		7,85E-04
C		2,74		1,43E+01	NaAlO ₂		2,91E-06		7,30E-04
Ca ²⁺	4,6	4,52	179,5	1,36E+02	NaCl		3,22E-04		98,4
CaOH ⁺		2,04E-05		7,35E-04	NaSO ₄ ⁻		1,43E-02		1840
CaCO ₃		4,87E-03		6,94E-01	NaHSiO ₃				1,90E-01
Ca(HCO ₃) ⁺		2,54E-02		2,46E+00	S _{общ.}			403,5	
CaHSiO ₃ ⁺				9,35E-04	SO ₄ ²⁻	11,4	11,1		462
CaCl ⁺		6,59E-04		1,08E+01	Si			1,86	
CaCl ₂		6,64E-08		7,31E-01	SiO ₂				2,04
CaSO ₄		2,15E-01		122	HSiO ₃ ⁻				2,71E-02
Fe _{общ.}	0,072	7,20E-02	0,083	8,31E-02	H ₄ SiO ₄				6,08
Fe(OH) ₃		1,05E-02		1,23E-02	F	0,182	0,18		
Fe(OH) ₄ ⁻		1,61E-03		3,37E-03	Cl ⁻	5,55	5,55	4592	4480
K ⁺	1,25	1,25E+00	126,2	125	NO ₃ ⁻	0,137	1,37E-01	3	2,99
KCl		1,07E-06		7,13E-02	NH ₄ ⁺	0,022	2,20E-02	0,481	4,80E-01
KSO ₄ ⁻		3,67E-03		1,03E+01	Zn ²⁺	0,004333	3,30E-03	0,019	1,23E-02
Mg ²⁺	1,567	1,53E+00	515	362	ZnCl ⁺		1,22E-06		2,50E-03

Окончание таблицы 2.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MgCO ₃		1,03E-03		1,16	ZnOH ⁺		1,30E-03		5,81E-03
Mg(HCO ₃) ⁺		1,17E-02		8,92	Cu ⁺²	0,005167	4,11E-03	0,0139	9,13E-03
MgCl ⁺		4,19E-04		54,1	CuOH ⁺		1,34E-03		3,56E-03
MgSO ₄		1,40E-01		628	CuCl ⁺		2,44E-06		2,97E-03
MgHSiO ₃ ⁺				6,40E-03	Pb ²⁺			0,188	9,08E-03
Mn ²⁺	0,0023	2,31E-03	0,0001	8,11E-05	PbCl ⁺				2,42E-02
MnSO ₄		5,64E-05		3,76E-05	PbOH ⁺				1,62E-01
MnCl ⁺		4,19E-07		8,06E-06	Ni ²⁺			0,167	1,66E-01
CO ₃ ²⁻		1,30E-02		1,35E-01	NiOH ⁺				8,74E-05
HCO ₃ ⁻		12,6		60,1					
CO ₂		9,01E-01		2,41					

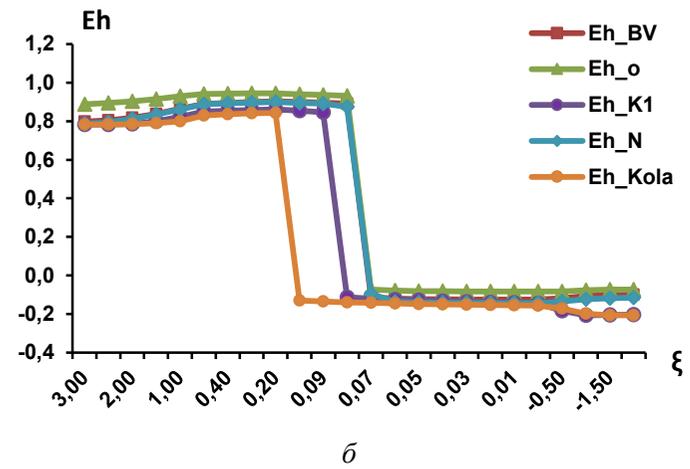
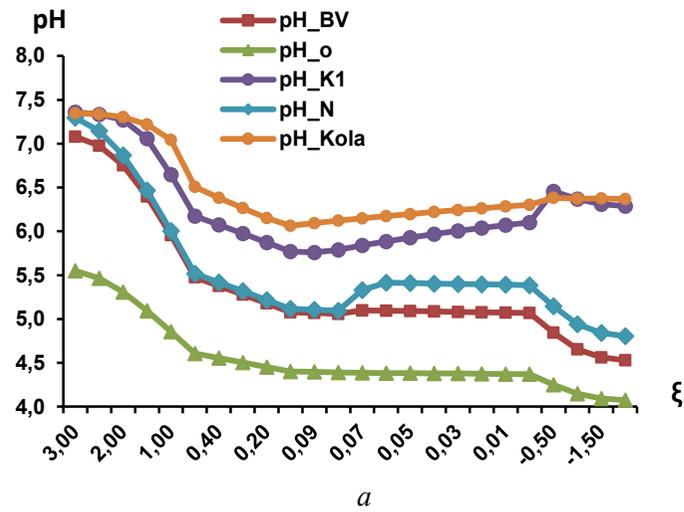


Рис. 2.6. Изменение значений pH (а) и Eh (б) морских и пресных вод в зависимости от содержания в них нефти (без азотфиксации): pH_BV – оз. Большой Вудъявр; pH_o – pH дождевой воды; pH_K1 – Кандалакшский залив (проба № 1); pH_N – Нива; pH_Kola – Кольский залив (проба № 2)

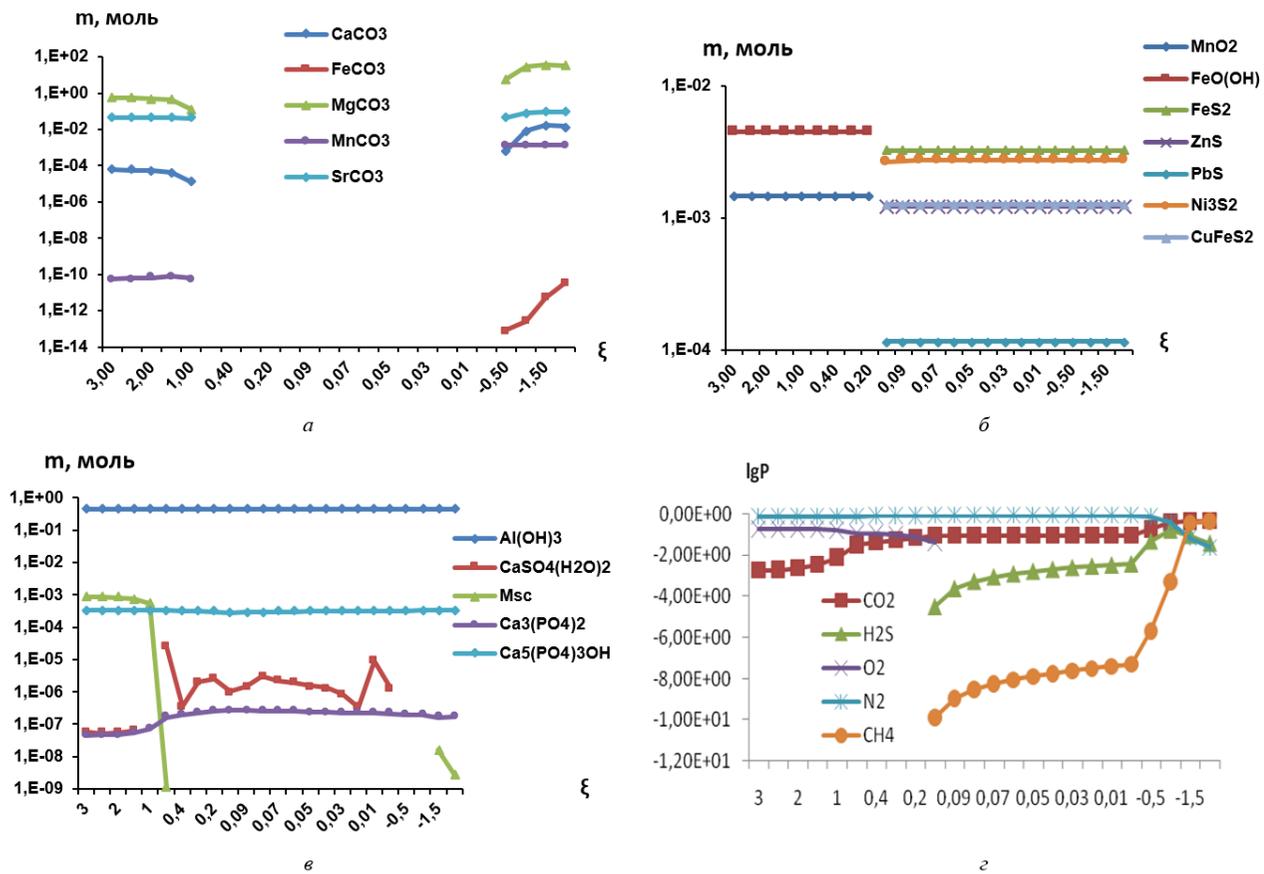
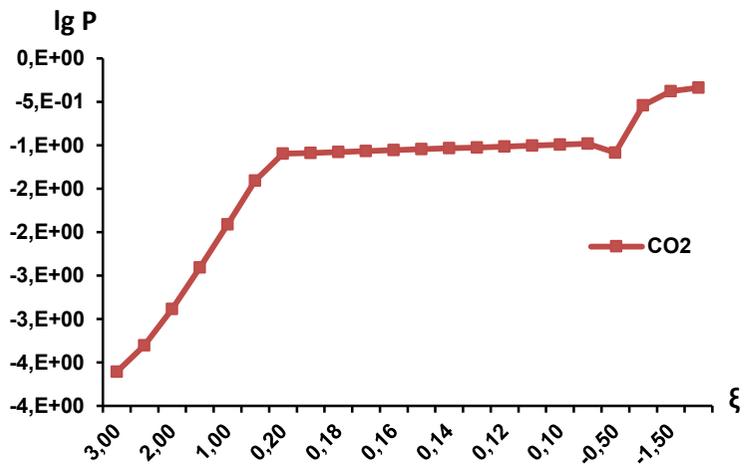
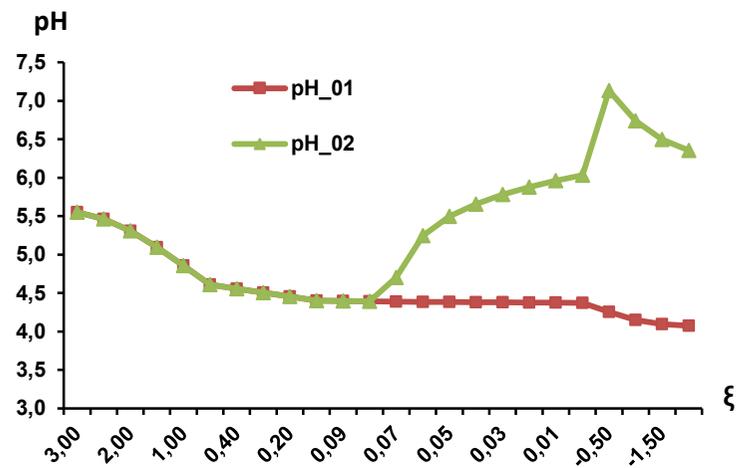


Рис. 2.7. Изменение состава новых образованных фаз (а–в) и состава газовой фазы (г) в системе «нефть — морская вода» (Кольский залив), точка № 2, система с азотфиксацией



a



b

Рис. 2.8. Изменение парциального давления CO_2 (*a*) и значения pH (*b*) в системе «дождевая вода — нефть»: pH_01 — система без азотфиксации; pH_02 — система с азотфиксацией

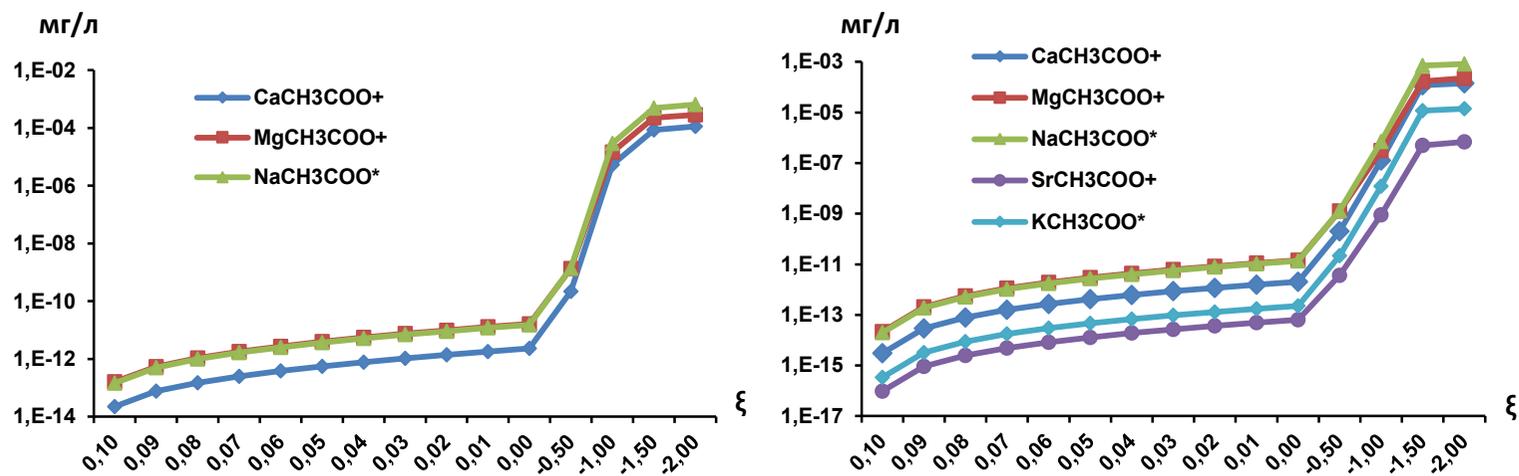


Рис. 2.9. Образование органокомплексов в пресной и морской водах (Нива, Кольский залив (точка № 2)) системы с азотфиксацией

Изменение окислительно-восстановительных условий в морских водах при одинаковых соотношениях вода — нефть происходит при меньших, чем в речных водах, концентрациях нефти. Изменение значений pH для морских вод не столь значительное, как для пресных. Рост концентрации иона NH_4^+ морских вод не сказывается на изменении значений pH (поскольку идет интенсивное осадкообразование). Последствия разлива нефти в Кандалакшском и Кольском заливах будут различны, что определяется разной степенью смешения морских и пресных вод в этих водоемах.

В результате полного гидрохимического анализа морских вод Кольского и Кандалакшского заливов выявлено, что содержание Ni, Cu, Fe в водах заливов на несколько порядков выше по сравнению с водами Мирового океана (рис. 2.10). На основании результатов мониторинга морских вод Кольского и Кандалакшского заливов (2011–2012 гг.) и сопоставления составов вод заливов и Мирового океана показано, что содержание Ni, Cu, Zn в водах заливов на несколько порядков выше, чем в водах океана.

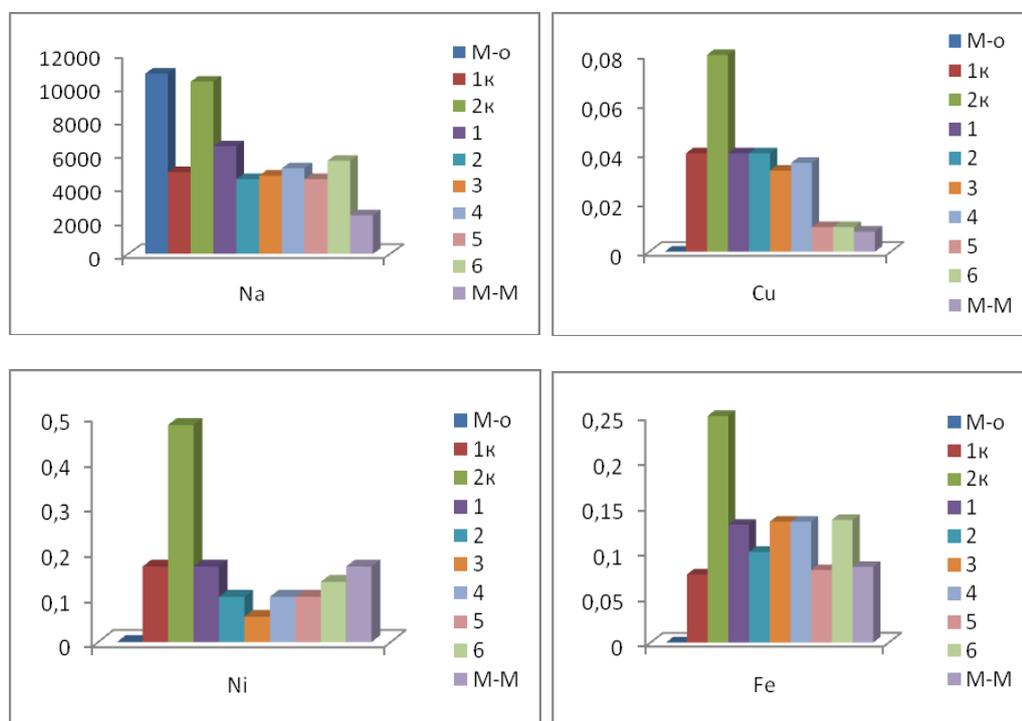


Рис. 2.10. Концентрации ряда элементов в морских водах (мг/л): М-о — мировой океан; 1к, 2к — Кольский залив Баренцева моря; 1–6 — Кандалакшский залив Белого моря, М-М — Монастырский мыс

Таким образом, разработанная термодинамическая модель взаимодействия нефтепродуктов — природных вод, адаптированная к условиям Мурманской области, позволила оценить экологическую обстановку и прогнозировать негативное воздействие разливов нефти и нефтепродуктов на основании результатов мониторинга морских вод Кольского и Кандалакшского заливов.

2.3.2. Результаты моделирования взаимодействия «вода — нефть» в морских и речных системах Дальнего Востока

Во многом подобные процессы наблюдаются и в гидрогеологических бассейнах Дальнего Востока, где в 2012 г. ухудшилось качество вод в Амурском и Уссурийском заливах, а также в заливе Находка с переходом от степени «загрязненные» к степени «грязные» (Обзор..., 2013). При этом приоритетными загрязняющими веществами являются нефтяные углеводороды, однако концентрация фенолов, ПАВ, тяжелых металлов, пестицидов также очень значительна и часто превышает допустимые нормативы.

На данном этапе работы были продолжены исследования взаимодействия «нефть — вода» на гидрогеологических объектах Дальнего Востока, для которых имеется достаточно надежный набор составов вод и гидрогеохимических параметров (Грамм-Осипов и др., 2001; Савенко и др., 2009; Анিকেев и др., 1991).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выбраны дальневосточные моря — Охотское и Японское (Амурский залив) — и реки Раздольная и Юрьева.

Амурский залив (рН = 8,1) представляет собой северо-западную часть залива Петра Великого. В северной части в него впадает р. Раздольная — наиболее значительная водная артерия южного Приморья. Воды р. Раздольной (рН = 7,02) относятся к гидрокарбонатному классу. Присутствие пресноводного стока в Амурский залив накладывает свое влияние на соотношения главных солеобразующих ионов. Химический состав воды залива рассчитан из солености 27,41 ‰ (Грамм-Осипов и др., 2001). Химический состав залива и реки указан в работах (Савенко и др., 2009, Анিকেев и др., 1991).

Река Юрьева является одной из рек, расположенных на о. Парамушир, одном из крупных островов Курильской гряды. В долине реки расположен крупный очаг разгрузки термальных вод, представленный Верхне-Юрьевскими термальными источниками (ВЮТИ).

Воды ВЮТИ высокотемпературные (42,0–85,5 °С), высокоминерализованные (до 14 г/л), ультракислые (рН < 2). Температура воды в реке ниже разгрузки возрастает до 44,3 °С (исток — 8 °С), а к устью уменьшается до 18 °С (Колачева, Котенко, 2013). На протяжении трех километров река не принимает почти никаких притоков и впадает в Охотское море прозрачным зеленоватым потоком (Савенко и др., 2008). Химический состав морской воды Охотского моря рассчитан исходя из солености 32,74 ‰. Химический состав реки Юрьевой и Охотского моря взяты из работы (Савенко и др., 2008).

Созданные адекватные модели эволюции природных вод Кольского полуострова были применены к объектам Дальнего Востока с добавлением термодинамических данных веществ, обнаруженных в тех объектах.

Результаты и обсуждение

В ходе проведенного исследования поставлены и решены следующие задачи: 1) по аналитическим данным созданы термодинамические модели пресных и морских вод; 2) изучены различные сценарии взаимодействия морской и пресной вод (1000 кг) с нефтью (100 г), где количество нефти

учитывалась в зависимости от степени взаимодействия $10^{-\xi}$. В моделях ξ изменялась от 3 до -2, что соответствовало изменению содержания нефти от 0,1 мг/л до 10 г/л в системе «вода — нефть». Состав нефти (мас. %): С — 86, Н — 13 (Эрих, 1969). Все расчеты проведены при 25 °С и $P = 1$ бар.

Исследования проводились при следующих допущениях: 1) взаимодействие воды (морской, речной) с нефтью происходит в закрытых относительно атмосферы условиях (в природных системах это может соответствовать постоянному подтоку нефти в водную среду); 2) конечные продукты разложения нефти — CO_2 и CH_4 ; 3) расчеты выполнялись с азотфиксацией (т. е. с образованием в восстановительных условиях NH_3 и NH_4^+) и без нее.

Были получены следующие результаты. Образование окислительно-восстановительного барьера в различных водоемах меняется весьма существенно: в морских системах для Охотского моря $\xi = 0,19$, для Амурского залива — $\xi = 0,18$, что отличается от значений, полученных ранее для Кольского и Кандалакшского заливов ($0,1 < \xi < 0,08$). Оценка пресных вод р. Раздольной ($\xi = 0,07$) аналогична тем данным, что получены для пресных водоемов Кольского края. Низкое значение рН р. Юрьевой (2,21) обусловлено высоким содержанием растворенной серы, поступающей в реку с гидротермальными водами. В результате химических взаимодействий образуется буферная зона серной кислоты. Изменение окислительно-восстановительных условий происходит при $\xi = -0,7$ (рис. 2.11 и 2.12), что доказывает уникальность данного природного объекта.

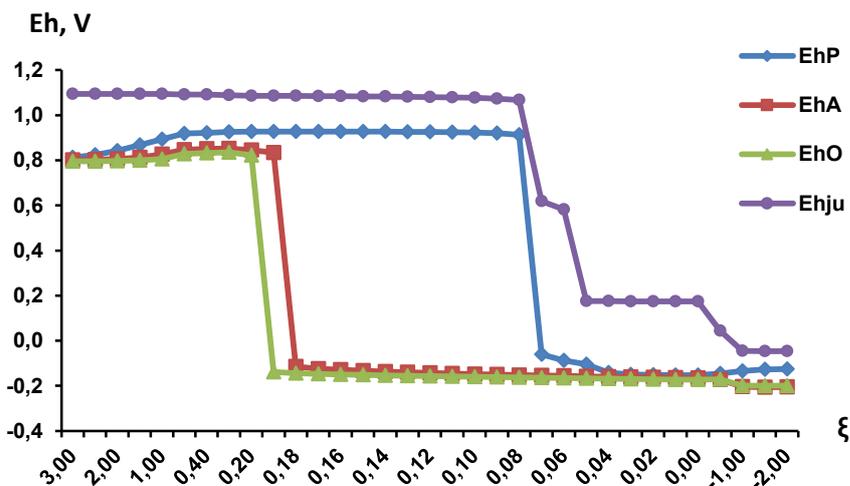


Рис. 2.11. Изменение значений Eh: Р — р. Раздольная; А — Амурский залив; О — Охотское море; ju — р. Юрьева

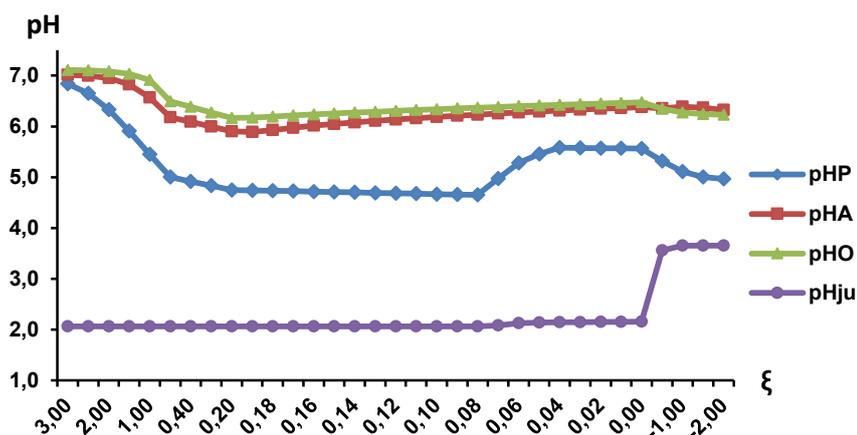


Рис. 2.12. Изменение значений pH:
 P — р. Раздольная; А — Амурский залив; О — Охотское море; ju — р. Юрьева

Концентрации органокомплексов $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$, $\text{MgCH}_3\text{COO}^+$, $\text{NaCH}_3\text{COO}^0$ в морских водах выше, чем в реках, на два порядка. Изменение окислительно-восстановительных условий оказывает влияние на формирование газовой фазы и новообразованных твердых фаз. В восстановительных условиях происходит образование атмосферы состава $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-CO}_2$ (рис. 2.13 и 2.14).

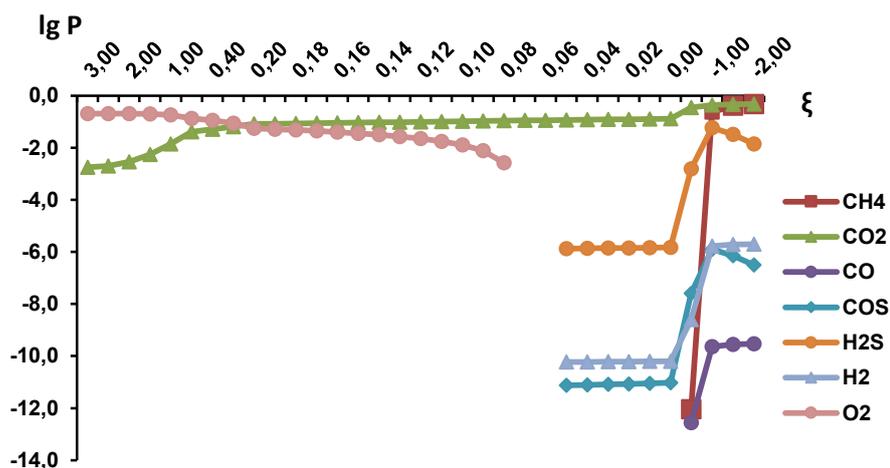


Рис. 2.13. Река Юрьева, газовая фаза, P — парциальное давление

В твердой фазе выпадают FeS_2 , ZnS , карбонаты (Охотское море) (рис. 2.15). Помимо FeS_2 , ZnS , PbS происходит образование самородной серы, алюмосиликатов (р. Юрьева) (рис. 2.16).

Анализ результатов моделирования подтвердили закономерности, установленные на объектах Мурманской области. Вместе с тем были выявлены и некоторые различия в условиях образования органокомплексов, которые формируются в морских водах дальневосточных морей при $0,19 < \xi < 0$, в р. Юрьевой при $\xi = -0,6$; в условиях Крайнего Севера при $0,1 < \xi < 0$ в морских водах и $0,01 < \xi < 0$ — в пресных. Такие расхождения не повлияли на основной

вывод о том, что изменение окислительно-восстановительных условий в морских водах при одинаковых соотношениях вода — нефть происходит при меньших, чем в речных водах, концентрациях нефти и соответствующее значение рН для морских вод больше, чем для пресных.

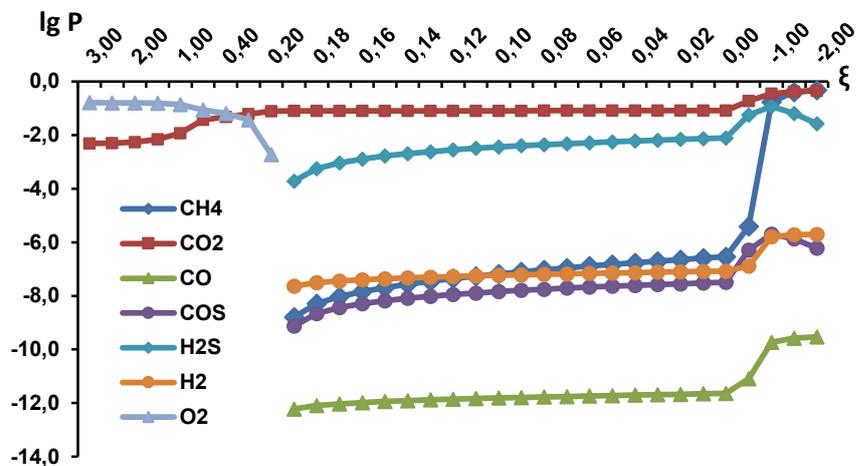


Рис. 2.14. Охотское море, газовая фаза, P — парциальное давление

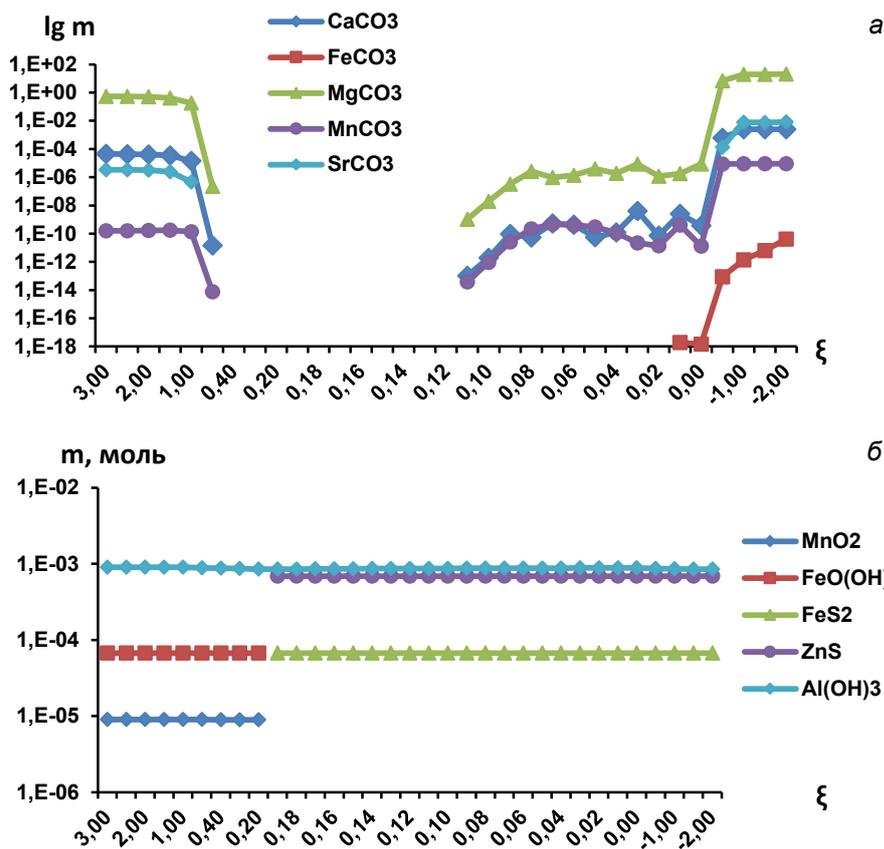


Рис. 2.15. Изменение состава твердых фаз в системе «вода — нефть» (Охотское море)

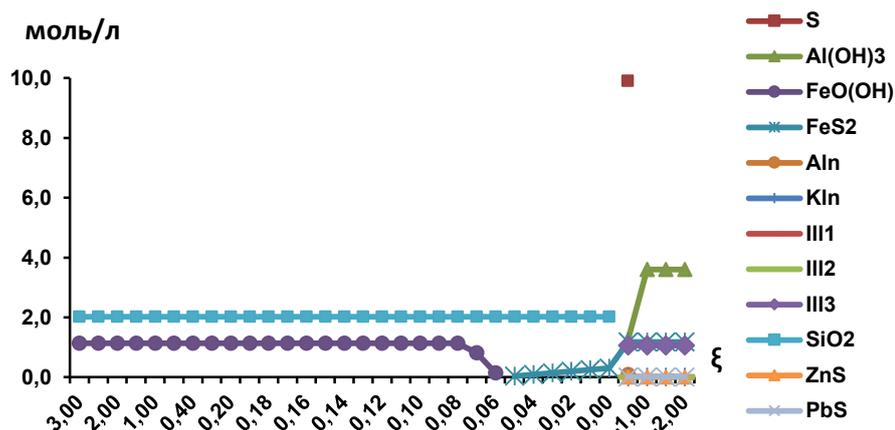


Рис. 2.16. Изменение состава твердых фаз в системе «вода — нефть» (р. Юрьева), моль: Aln — алузит состава $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$; KIn — каолинит состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; Ill 1, Ill 2, Ill 3 — иллиты составов $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ соответственно

Вывод. На основании результатов моделирования можно сделать вывод, что последствия разлива нефти в Кандалакшском и Кольском заливах и на объектах Дальнего Востока будут различны, что определяется разной степенью смешения морских и пресных вод в этих водоемах и разной гидрохимией пресных вод при сохранении общих закономерностей: возникновения окислительно-восстановительного барьера; изменения значений pH; образования органокомплексов и состава новообразованных фаз.

Выводы

С помощью ФХМ (ПК «Селектор») проведены исследования, позволившие установить особенности взаимодействия нефти с морскими и пресными водами Дальнего Востока. Результаты моделирования подтвердили закономерности, установленные ранее на объектах Мурманской области, но были выявлены и некоторые различия, связанные с условиями формирования химического состава дальневосточных вод. Разработанные модели могут быть использованы для прогноза последствий разлива нефти в морских и речных водах Дальнего Востока.

2.4. Результаты моделирования гидрохимического состава вод рек и эстуарных зон Кольского полуострова

2.4.1. Изменение гидрохимического состава и форм миграции элементов в реке Ниве после снижения техногенной нагрузки

Объекты и методы исследования

Река Нива является одной из самых полноводных рек Кандалакшского и Терского берегов Белого моря: ее среднегодовой приток в море $5,06 \text{ км}^3$ при суммарном притоке речных вод со стороны Мурманской области в размере $25,77 \text{ км}^3$ (Филатов, Тержевик, 2007). Общая площадь водосбора р. Нивы составляет $12\,830 \text{ км}^2$.

Для оценки variability полного гидрохимического состава речных вод нами использованы данные ежемесячного мониторинга р. Нивы в замыкающем створе (район ГЭС-3, Кандалакша, 6,2 км от устья), проводимого Мурманским УГКС Госкомгидромета в 1984 и 1985 гг. (Комплексные..., 1984; Ежегодник..., 1987). Современное состояние гидрохимического состава р. Нивы оценивалось по данным за 2007 г., предоставленным ГУ «Мурманское УГМС» (Справка..., 2008), а также по данным гидрохимического контроля 2011 г. (Ежегодник..., 2012).

Для выявления факторов формирования гидрохимического состава речных вод на территории водосбора были использованы результаты ежегодного мониторинга почвенных подстилочных вод на точке опробования, ближайшей к замыкающему створу р. Нивы, координаты точки отбора 67°22,837' N 32°26,016' E. Приемниками почвенных вод являлись гравитационные лизиметры конструкции Д. Дерома (Derome et al., 1991), которые установлены стационарно на мониторинговых площадках сети Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) КНЦ РАН. Отбор проб производился ежемесячно в течение вегетационного периода. В данной работе приведена variability результатов по июньскому отбору 2007 г., характеризующему состав подстилочных вод после периода снеготаяния.

Анализ почвенных вод проводился химико-аналитической лабораторией ИППЭС КНЦ РАН. Сразу после отбора проб определялся pH вод потенциометрическим методом без предварительной фильтрации. Затем каждая проба фильтровалась через бумажный фильтр «синяя лента» (диаметр пор 1–2,5 мкм). Анализ фильтрата проводился методами атомно-эмиссионной (K, Na) и атомно-абсорбционной (Ca, Mg, Zn, Mn, Cu, Ni, Al, Fe) спектроскопии, P, Si и NH_4^+ — методом спектрофотометрии. Определение анионного состава вод, включающего NO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- , проводилось методом ионообменной хроматографии.

Результаты и обсуждение

Доиндустриальный гидрохимический состав малых рек Кольского полуострова. Природный уровень рек Кандалакшского побережья Белого моря до начала активного индустриального развития Мурманской области приведен в работе (Филатов, Тержевик, 2007). Фоновые значения pH варьировали в пределах 6,7–7,0, содержание кислорода не снижалось ниже 9,5 мг/л, содержание органического углерода не превышало 7 мг/л, Si — 4 мг/л, аммонийного азота — 0,12 мг/л, минеральных форм фосфора — 0,004 мг/л, Ca — 4 мг/л, Mg — 1,5 мг/л, Na, K (суммарно) — 3 мг/л, Fe — 0,2 мг/л. В анионном составе абсолютно доминировали гидрокарбонаты (13–15 мг/л, или 0,21–0,26 мг-экв/л), содержание сульфатов и хлоридов в нормальных концентрациях (мг-экв/л) являлись величинами одного порядка (в среднем не более 0,05 мг-экв/л).

Современный уровень техногенной нагрузки на территорию водосбора р. Нивы и оценка состояния ее вод. Согласно данным, приведенным в официальных материалах Министерства природных ресурсов и экологии Мурманской области (Доклад..., 2007), уровень техногенной нагрузки на водосбор р. Нивы остается весьма высоким. В 2007 г. суммарные выбросы загрязняющих веществ по Мурманской области составили 385,96 тыс. т, в том числе трех основных предприятий, оказывающих наибольшее влияние на водосбор р. Нивы: комбината «Североникель» ОАО «КГМК» (г. Мончегорск) —

более 42 тыс. т, ОАО «Олкон» (г. Оленегорск) — более 29 тыс. т, филиала «КАЗ-СУАЛ» ОАО «СУАЛ» (г. Кандалакша) — более 11 тыс. т. Сброс недостаточно очищенных вод в бассейн р. Нивы, озеро Нюдъявр составил 17,6 млн м³, причем производственные сточные воды составляли менее 40 %, а остальная часть приходилась на сток с поверхностными водотоками территории водосбора озера. В водоемы бассейна оз. Имандра, из которого вытекает р. Нива, АО «Апатит» было сброшено более 134 млн м³ недостаточно очищенных производственных и шахтных вод.

Влияние снижения аэротехногенной нагрузки. Одними из основных предприятий, негативно влияющих на речные экосистемы Мурманской области, являются медно-никелевые комбинаты Кольской ГМК. Начиная с 1998 г. на комбинате «Североникель» был проведен ряд мероприятий по модернизации производства в плавильном цехе, что способствовало существенному снижению как газообразных, так и твердых выбросов. Однако, как показывают результаты мониторинга, на качество вод р. Нивы это не оказало существенного влияния. В 2011 г. гидрохимический контроль качества воды в бассейне р. Нивы проводился на р. Нюдуай, оз. Монче, реках Белой, Ковдоре, Можель, Ене, Вите, Ниве, отводном канале Нива ГЭС-Ш, на озерах Большой Вудъявр, Пермус, Чунозеро, Имандра (Ежегодник..., 2012). Наиболее характерными загрязняющими веществами бассейна р. Нивы были признаны соединения меди, никеля, марганца и молибдена. Вода р. Нивы в тот период оценивалась как «слабо загрязненная» второго класса. Следует подчеркнуть, что оценка класса загрязненности речных вод проводится по ключевым загрязнителям, для комплексной оценки это оказывается явно недостаточным. Исходя из расширенных данных, приведенных в табл. 2.11, очевидно, что никаких существенных изменений основного гидрохимического состава р. Нивы в направлении восстановления природного фона не наблюдается. За период активного индустриального развития (начало 1980-х — 2007 гг.) только содержание отдельных элементов, таких как Ca, Fe, Mg, Si, сохранилось на уровне природной вариабельности.

Большинство рек Кандалакшского берега характеризуется весьма низкими показателями минерализации (24 мг · л⁻¹), поскольку их бассейны сложены в основном трудно выщелачиваемыми кристаллическими архейскими образованиями (гнейсами и амфиболитами, нередко интенсивно гранитизированными (Филатов, Тержевик, 2007). В условиях доминирования гранитов и гнейсов источником кальция являются алюмосиликаты, а магния — минералы биотит и амфибол. Коренные породы, содержащие натрий (альбит, нефелин) и калий (ортоклаз, мусковит, плагиоклаз, биотит), слабо поддаются выветриванию, поэтому содержание Na⁺ и K⁺ в реках водосбора Белого моря в доиндустриальный период в сумме не превышало 3 мг/л. По данным 2007 г. это значение было существенно превышено уже только по одному натрию. Из-за роста в 3–5 раз суммы K + Na, сульфат- и хлорид-ионов в период индустриального развития общая минерализация вод р. Нивы в настоящее время превышает природный фон в два раза.

В период активного индустриального развития содержание таких биогенных элементов, как азот и фосфор, в р. Ниве характеризовалось высокой сезонной вариабельностью, причем не только после снеготаяния, но и в середине летнего сезона. Как правило, в природных условиях практически для всех форм азота и фосфора (и органических, и минеральных) характерен резкий минимум в середине вегетационного периода в связи с активным

биологическим поглощением этих элементов. Поступление и промышленных, и бытовых стоков в речную систему р. Нивы, вероятно, способствовало нарушению равновесия между внутрисистемными процессами аммонификации и нитрификации.

Таблица 2.11

Химический состав (мг/л) р. Нивы и почвенных вод на ее водосборе

Параметр	Река Нива		Почвенные подстилочные воды	Озеро Имандра*
	1984–1985 гг.	2007 г.	2007 г. (min–max)	1993–2003 гг. (min–max)
pH	6,94±0,15	7,35	3,63–3,76	6,88–7,70
Al	н. о.	0,05	0,42–0,67	0,014–0,15
P	0,009±0,007	0,005	0,005–0,017	0,01–0,07
Ca	3,87±0,37	4,6	2,66–4,81	3,43–4,14
Fe	0,03±0,01	0,07	0,2	0,009–0,06
K	1,67±0,17	1,25	0,21–0,25	1,64–3,10
Mg	1,42±0,35	1,57	0,76–1,19	0,97–1,44
Mn	н. о.	0,002	0,05–0,15	0,006–0,04
Na	7,76±0,94	4,92	0,38–0,74	13,6–30,0
SO ₄ ²⁻	12,68±1,21	11,4	1,7–2,7	22,7–50,8
Si	1,06±0,26	н. о.	0,41–0,60	0,10–1,45
Cl ⁻	5,11±0,45	5,55	0,67–1,04	4,3–10,3
NO ₃ ⁻	0,04±0,02	0,14	0,1	0,001–0,16 (по азоту)
NH ₄ ⁺	0,18±0,08	0,02	4,48	0,002–0,08 (по азоту)
Zn	0,009±0,002	0,004	0,019–0,023	0,001–0,015
Cu	0,004±0,001	0,005	0,008–0,014	0,004–0,01
Ni	0,007±0,002	н. о.	0,004–0,02	0,007–0,027

* Данные из работы (Моисеенко, Шаров, 2011).

Примечание. Н. о. — не определялось.

Влияние территории водосбора. Известно, что все реки водосбора Белого моря имеют преимущественно снеговое питание, а отсюда можно предполагать существенное влияние на них вод, дренирующих почвы территории водосбора в период снеготаяния. Как отмечал Вернадский, «почвенные растворы бассейна реки определяют основную часть солевого состава речной воды» (Вернадский, 1960). В период снеготаяния почва территории водосбора находится в промерзшем состоянии, и ее верхний слой на протяжении почти всего периода снеготаяния водонепроницаем (Система..., 2010). Исходя из этого, можно предположить, что наиболее актуальным вопросом может являться дренаж только самого верхнего (подстилочного) слоя почв территории водосбора р. Нивы. Сравнительный анализ состава речных и подстилочных вод после периода снеготаяния, проведенный нами, позволяет выделить два фактора, влияющих на гидрохимический состав исследуемой речной воды, — природный и техногенный (табл. 2.11).

Близость концентраций Ca, Mg, Si, P, NO₃⁻ в исследуемых объектах (река и почва) указывает на доминирование природного фактора в их происхождении. В свою очередь, значительно более низкие концентрации в подстилочных водах

территории водосбора Na , SO_4^{2-} , Cl^- позволяют сделать предположение о доминировании техногенного фактора в их происхождении в речных водах, а также преобладающего влияния техногенных стоков, а не атмосферного переноса. А вот сопоставимость концентраций меди и никеля в почвенных растворах и речной воде указывает на влияние дальнего переноса этих основных загрязнителей. Так, в работе Виноградовой (Виноградова и др., 2008) проведен расчет траекторий движения воздушных масс к акватории Белого моря по данным реанализа метеорологических полей NOAA. По мнению авторов, атмосферный поток меди и никеля на акваторию Белого моря преобладает над речным стоком.

Река Нива вытекает из оз. Имандра, поэтому мы посчитали целесообразным дополнить исследования сопоставлением гидрохимического состава речных и озерных вод. Детальное исследование изменения гидрохимического состава оз. Имандра в период и после снижения антропогенного загрязнения приведено в работе (Moiseenko et al., 2009). Вариабельность концентраций основного состава и элементов-загрязнителей оз. Имандра приведена в табл. 2.12 и относится к периоду после существенного снижения техногенной нагрузки (1998–2003 гг.). Как можно заметить, по многим параметрам (рН, Al, Ca, Fe, Mg, Si) отмечаются сопоставимые значения концентраций в речной и озерной водах. Значительно более высокие концентрации в оз. Имандра характерны для Na, сульфат- и хлорид-ионов. Согласно расчетам техногенного геохимического давления на внутриматериковые моря (Максимова, 1986) в бассейне Белого моря практически все сульфаты антропогенного генезиса достигают моря, не подвергаясь иммобилизации на территории водосборного бассейна. Однако если сопоставить концентрации сульфат-ионов в оз. Имандра и р. Ниве (табл. 2.12), то с этим утверждением нельзя согласиться, особенно если принимать во внимание тот факт, что существенная часть сульфат-ионов в речной воде может иметь морское происхождение. По нашему мнению, вопрос иммобилизации сульфатов в озерной воде до истока р. Нивы является весьма интересным и требует дальнейших исследований.

Таблица 2.12

Сезонная динамика гидрохимического состава вод р. Нивы

Месяц отбора	Концентрация иона, мкг-экв·л ⁻¹								
	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
Март	13	130	74	335	33	310	200	260	2
Май	1	210	99	291	31	262	99	331	0
Июль	4	180	82	270	49	270	189	189	0
Октябрь	1	180	90	270	23	261	169	148	1
Ноябрь	4	250	337	265	33	170	141	337	1
Март	1	200	66	443	61	329	99	229	1
Май	1	299	66	604	54	280	161	242	1
Июль	1	150	99	196	43	261	130	254	4
Октябрь	1	140	140	361	56	270	110	385	11
2007 г.	1	230	129	214	32	207	157	237	2

Динамика катионного и анионного состава вод р. Нивы. В данной работе применена классификация природных вод по О. А. Алекину (Алекин, 1953), согласно которой все природные воды делятся по преобладающему аниону (в эквивалентных отношениях) на три класса: гидрокарбонатные-карбонатные, сульфатные и хлоридные. Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую. Воды незагрязненных малых рек водосбора Белого моря относятся преимущественно к гидрокарбонатному классу, группе кальция, иногда магния (Филатов, Тержевик, 2007). Для оценки сезонной динамики гидрохимического состава р. Нивы концентрации каждого иона были нами переведены в нормальные концентрации (мкг-экв/л), расчетные данные приведены в табл. 2.12. Как можно заметить, в катионном составе произошел абсолютный переход вод р. Нивы в натриевую группу, и эта тенденция сохраняется по настоящее время. Сохраняется также тенденция перехода вод р. Нивы в сульфатный класс, особенно в позднесенний период.

Формы миграции элементов с речным стоком. Аналитическое определение общего содержания элементов в водах, проводимое в целях оценки влияния на них индустриальных центров, признается в настоящее время недостаточным и зачастую необъективным. Причиной является то обстоятельство, что миграционная способность элементов определяется не столько общим (валовым) содержанием, сколько соотношением существующих форм их нахождения в исследуемой среде (Florence, 1982; Линник, Набиванец 1986).

Термодинамическое моделирование. При моделировании форм нахождения элементов в составе речных вод и их перераспределении после снижения техногенной нагрузки нами фиксировалось (задавалось) содержание элементов катионной (Na, K, Ca, Mg, Fe) и анионной (P, Cl, N, S, Si) частей раствора, концентрации которых соответствовали аналитическим. Система моделировалась как открытая по отношению к атмосфере в соответствии с природой хорошо аэрированных речных вод р. Нивы. Такой подход успешно опробован в рамках системы, указанной выше (п. 2.3.1, в работах Мазухина и др., 2009; Мазухина, 2012; Горбачева, Мазухина, 2014), и позволяет определить основные тенденции вероятного изменения состава раствора. Состав расчетного раствора был сопоставлен с аналитическими данными при 25 °С. В связи с тем что моделирование речных вод проводилось в отношении региона с суровыми климатическими условиями, значение температуры принималось равным +4 °С. Такая температура близка к предельному значению температуры проявления биологической активности на исследуемой территории и отмечена в период отбора проб после снеготаяния в 1984 г. Именно поэтому для сопоставимости данных моделирование ионного состава воды, отобранной в 2007 г., проводилось при этой же температуре. Результаты моделирования по наиболее значимым элементам приведены в табл. 2.13.

Форма миграции любого химического элемента во многом связана с процессами комплексообразования с органическими и неорганическими лигандами, причем процесс комплексообразования существенно усиливается в присутствии в водах ОВ. Однако суммарная концентрация комплексообразующих лигандов в природных водах, как правило, ниже суммарной концентрации элементов, способных образовывать комплексы. На основе расчетных данных относительно разности сумм катионной и

анионной части природных вод, выраженной в нормальных концентрациях, а ее относят к сумме анионов органических кислот, можно утверждать, что роль ОВ в перераспределении форм миграции в водах р. Нивы незначительна (табл. 2.12). Исходя из этого, качественный состав форм миграции большинства элементов весьма беден и определяется однороднолигандными соединениями (табл. 2.13).

Таблица 2.13

Долевое распределение элементов в воде р. Нивы по основным химическим формам, %

Форма нахождения элемента в водах	1984 г.	2007 г.
Fe ²⁺	*	*
FeSO ₄ ⁰	*	*
Fe(OH) ₃ ⁰	2,9	4,4
FeSO ₄ ⁺	*	*
Fe(OH) ₄ ⁻	0,04	0,15
Fe ³⁺	*	*
FeOH ²⁺	0,08	0,02
FeOH ⁺	*	*
FeO ⁺	62,2	41,5
HFeO ₂ ⁰	34,8	53,8
FeO ₂ ⁻	0,02	0,07
FeCl ⁺	*	*
FeCl ²⁺	*	*
Ca ²⁺	98,1	98,5
CaOH ⁺	*	*
CaCO ₃ ⁰	0,01	0,01
Ca(HCO ₃) ⁺	0,2	0,2
CaHSiO ₃ ⁺	*	*
CaCl ⁺	*	*
CaCl ₂ ⁰	*	*
CaSO ₄ ⁰	1,7	1,2
Cu ²⁺	97,9	94,9
CuOH ⁺	2,2	5,0
CuCl ⁺	0,02	0,04

* Концентрация составляет меньше $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Доминирующей формой миграции и щелочных (К, Na), и щелочноземельных металлов (Са, Mg) в р. Ниве является свободная ионная форма (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Поскольку соли щелочноземельных элементов не склонны к гидролизу, то среди возможных форм их миграции содержание гидроксидных комплексов минимально. Анионы минеральных кислот (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды) обладают слабой комплексообразующей способностью, поэтому очень незначительная доля щелочноземельных металлов (Са, Mg) в водах р. Нивы находится в виде ионных пар или ассоциатов с указанными анионами (не более 2 %) (табл. 2.13). После снижения техногенной нагрузки доля вклада их сульфатных комплексов в общее распределение снизилась, а доля свободных ионов повысилась.

Особое внимание стоит уделить формам миграции железа, поскольку этот элемент играет одну из ключевых ролей в геохимических циклах многих элементов. Для железа отмечено самое большое разнообразие форм нахождения в исследуемой нами речной воде (ионных и молекулярных), но доминирующими формами являлись FeO^+ и HFeO_2^0 . После снижения техногенной нагрузки отмечается перераспределение железа между двумя основными формами, что, вероятно, связано с увеличением pH (табл. 2.12). Гидроксидная форма железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) практически нерастворима в воде, но легко образует коллоидные растворы, а значит, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к загрязнителям. Увеличение ее доли в речной воде с 2,86 до 4,42 %, а также доли гидроксидной формы железа HFeO_2 с 35 до 54 % после снижения техногенной нагрузки (табл. 2.13) может способствовать повышению масштабов накопления загрязняющих веществ в приустьевых зонах Кандалакшского залива.

С учетом наличия слаборастворимых молекулярных форм $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CaSO_4^0 среди возможных форм миграции сделано предположение о начальном формировании центров осадкообразования еще в речных водах, что является важным моментом для дальнейшего моделирования процессов смешения речных и морских вод.

Выводы

Проведенное определение тенденции изменения гидрохимического состава р. Нивы, впадающей в Кандалакшский залив Белого моря, показало, что формирование ее вод идет под влиянием совокупности природных и техногенных факторов, среди которых выделены дренаж подстилочного горизонта почв территории водосбора и трансформация состава вод оз. Имандра. Показано, что уровень загрязнения р. Нивы до настоящего времени остается весьма высоким, а снижение техногенной нагрузки слабо повлияло на качество ее вод. Повышение доли миграционноактивных форм железа после снижения техногенной нагрузки может являться причиной вторичного загрязнения устьевых зон р. Нивы и повышения нагрузки на морские экосистемы.

2.4.2. Изменение форм миграции элементов в речном стоке в период интенсивного индустриального развития на территории водосбора Белого моря (на примере реки Умбы)

В данном подразделе приводится ретроспективный анализ изменения гидрохимического состава и форм миграции элементов в малых реках бассейна Белого моря в период интенсивного индустриального развития (на примере р. Умбы).

Объекты и методы исследования

Характеристика реки Умбы. Площадь водосбора реки 2380 км² у истока и 6470 км² у замыкающего створа (порог Паялка) (Никаноров и др., 2010), длина реки 123 км, тип речной системы полуравнинный, долина V-образная со склонами высотой до 50 м, берега крутые, каменистые, поросшие смешанным лесом. Русло умеренно-извилистое, порожистое с озеровидными расширениями — плесами; имеются пороги, незамерзающие зимой; длительное время сохраняются полыньи. Среднегодовой приток в море составляет 2,54 км³ при суммарном притоке речных вод в Белое море со стороны Мурманской

области в размере 25,77 км³, диапазоны колебания водного стока 2,05–3,24 км³/год (Филатов, Тержевик, 2007). Организованный сброс сточных вод в р. Умбе отсутствует, река вытекает из оз. Умбозеро, являющегося крупнейшим рыбохозяйственным водоемом высшей категории на Кольском п-ове. Северная часть озера длительное время испытывала влияние сточных вод рудника «Умбозеро» АО «Ловозерский ГОК»; а южная часть через систему рек и озер — карьерных вод рудника «Восточный» АО «Апатит». Интенсивное загрязнение озера отмечается с начала освоения Коашвинского апатит-нефелинового месторождения в 1978 г и продолжается по настоящее время (Даувальтер, Кашулин, 2010). На основании комбинаторного индекса загрязненности вод степень загрязненности р. Умбы в периоды индустриального развития территории водосбора оценивалась как: в 1986–1990 гг. — «переходная от весьма к очень загрязненной»; в 1991–1995 гг. — «слабо загрязненная»; в 1996–2000 гг. — «весьма загрязненная»; в 2001–2005 гг. — «переходная от слабо к весьма загрязненной» (Никаноров, Брызгалов, 2009; Никаноров и др., 2010). В 2014 г. вода р. Умбы характеризовалась третьим классом, разрядом «а» — «загрязненная» (Ежегодник..., 2014).

Для оценки variability гидрохимического состава речной воды в период интенсивного промышленного развития нами использованы данные ежемесячного мониторинга р. Умбы, проводимого Мурманским УГМС Госкомгидромета в 1984–1986 гг. (Ежегодник..., 1977–95). Выбор периода отбора обусловлен тем фактом, что рост антропогенного пресса на территорию Мурманской области начался в 1930-е гг. и продолжался до середины 1980-х гг. (до начала перестройки СССР). Отбор проб речной воды в период 1984–1986 гг. проводился в трех контрольных створах, расположение которых представлено на рис. 2.17. Замыкающим гидрометрическим створом являлся порог Паялка (точка 1, расстояние от устья 3 км).



Рис. 2.17. Точки отбора проб речных вод в период интенсивного индустриального развития региона

Расчет ежемесячных стоков проводился умножением концентрации отдельных элементов на объем стока воды за соответствующий месяц, среднегодовой сток — суммированием ежемесячных стоков. Для вычисления стока ОВ проводился пересчет значений химического потребления кислорода (ХПК, мг О/л) на $C_{орг}$ путем умножения на коэффициент 0,375 (отношение молекулярных масс $C / O = 12 / 32$) (Муравьев, 2004).

Для расчета антропогенной составляющей речного стока нами применена формула расчета, приведенная в работе (Никаноров, Брызгалов, 2009):

$$G_{ас} = G_p - K_b G_{ф}, \quad (2.2)$$

где $G_{ас}$ — антропогенная составляющая стока вещества, тыс. т; G_p — сток вещества за расчетный период, тыс. т; $G_{ф}$ — сток вещества за фоновый период, тыс. т; K_b — поправочный коэффициент на разницу между водным стоком реки за фоновый и расчетный периоды.

Термодинамическое моделирование. При ФХМ форм нахождения элементов в составе речных вод нами фиксировалось (задавалось) содержание элементов катионной (Na, K, Ca, Mg, Fe) и анионной (P, Cl, N, S, Si) частей раствора, концентрации которых соответствовали аналитическим данным. Для оценки пространственно-временной изменчивости форм миграции элементов с речным стоком ФХМ проводилось по промежуточному створу (точка 2, рис. 2.17). Выбор точки обусловлен возможностью оценить сезонную динамику форм миграции по результатам анализа проб, отобранных в данной точке. Для ФХМ использованы результаты мониторинговых исследований, проводимых в указанном створе в марте, мае и августе 1984 г., а также данные по доиндустриальному состоянию реки, приведенные в работе (Филатов, Тержевик, 2007). Система рассматривалась как открытая по отношению к атмосфере в соответствии с природой хорошо аэрированных речных вод р. Умбы (Мазухина и др., 2009; Мазухина, 2012; Горбачева, Мазухина, 2014), что позволило определить основные тенденции вероятного изменения состава раствора. Из-за отсутствия меди в списке контролируемых параметров доиндустриального периода в качестве входного параметра модели для 1962 г. использованы значения ныне действующей ПДК по данному элементу (Приказ..., 2010). Состав расчетного раствора был сопоставлен с аналитическими данными при 25 °С, ФХМ проводилось при температурах, отмеченных при каждом отдельном пробоотборе.

Доиндустриальный гидрохимический состав вод р. Умбы.

Доиндустриальный уровень рН вод р. Умбы составлял 6,70 и соответствовал природному фону рек Кандалакшского и Терского берегов Белого моря (Филатов, Тержевик, 2007). Содержание кислорода соответствовало 9,64 мг/л, органического углерода — 6,9 мг/л, Si — 1,4 мг/л, аммонийного азота — 0,08 мг/л, минеральных форм фосфора — 0,003 мг/л, Ca — 2,84 мг/л, Mg — 1,25 мг/л, Na + K (суммарно) — 2,42 мг/л, Fe — 0,05 мг/л. В анионном составе доминировали гидрокарбонаты (15,90 мг/л, или 0,26 мг-экв/л), концентрации сульфатов и хлоридов в нормальных концентрациях (мкг-экв/л) являлись величинами одного порядка (37 и 45 соответственно), минерализация вод не превышала 26 мг/л.

Уровень техногенной нагрузки на территорию водосбора р. Умбы в период интенсивного индустриального развития. Основным источником

воздушного промышленного загрязнения в Мурманской области в 1980-е гг. являлись предприятия Кольской горно-металлургической компании (КГМК) и ОАО «Норильский никель» (комбинаты «Североникель» и «Печенганикель»). Ежегодные выбросы основных поллютантов на комбинате «Североникель» (ныне пл. Мончегорск) по состоянию на 1990 г. (более ранние данные отсутствуют) составили: SO₂ — 232,5 тыс. т; Cu — 1813 т; Ni — 2712 т (<http://www.kolagmk.ru/ecology/monitoring>). В эти же годы на территории водосбора реки активно функционировали все горнодобывающие и металлургические предприятия региона, перечисленные выше. Их деятельность способствовала трансформации основного гидрохимического состава речных вод, особенно ярко выраженной в отношении роста концентрации анионогенных элементов (S, Cl, Si, P), но без явного влияния на кислотность вод (табл. 2.14).

Таблица 2.14

Химический состав воды р. Умбы

Параметр	Доиндустриальный уровень **	Период интенсивного индустриального развития (1984–1986 гг.), min–max		
		точка 1	точка 2	точка 3
pH	6,70	6,6–7	6,5–6,8	6,6–7
Ca, мг/л	2,84	1,6–4	2–4	2–3,2
Fe _{общ.} , мг/л	0,08	0–0,22	0,03–0,29	0,05–0,13
Mg, мг/л	1,25	0,6–1,9	0,5–1,3	0,6–1,3
K, мг/л	2,42 (суммарно)	0,6–1,6	0,8–1,6	0,8–1,4
Na, мг/л		2–5,3	1,9–5,3	2–4,3
SO ₄ ²⁻ , мг/л	1,78	1,3–4,4	1–5,4	1,5–4
Si, мг/л	1,4	0–4,2	0–2,2	0,2–3,8
Cl ⁻ , мг/л	1,59	2,1–8,2	2,1–8,2	2,1–3,5
NH ₄ ⁺ , мгN/л	0,08	0–0,03	0–0,08	0–0,22
NO ₃ ⁻ , мгN/л	*	0–0,13	0,01–0,12	0–0,11
NO ₂ ⁻ , мгN/л	*	0–0,011	0	0
Рмин, мг/л	0,003	0–0,034	0–0,02	0–0,05
Сорг., мг/л	6,9	1,1–9,7 ⁺	0,9–17,8 ⁺	0,4–6,2 ⁺
Zn, мкг/л	* (50)	0–9	0–30	0–9
Cu, мкг/л	* (5)	0–14	0–7	1–5
Ni, мкг/л	* (10)	0–8	0–29	0–20
Hg, мкг/л	* (0,1)	0–0,42	0–0,12	0–0,1
V, мкг/л	* (1)	0	0	0–2
Co, мкг/л	* (5)	0–6	0–4	0–3
HCO ₃ ⁻ , мг/л	15,90	9,8–22	9,8–26,3	6,1–18,9
O ₂ , мг/л	9,64	9,2–14,95	8,7–14,9	8,65–13,41
CO ₂ , мг/л	2,2	2,5–16,2	2,2–17	1,8–7,2
Цветность, град	31	18–69	19–80	38–54
T, °C	13,4	0–19,3	0–19,6	0–20,3
Сумма ионов	25,78	20,9–40,5	23–46,7	17,7–34,3

* Не определялось, указана ПДК (Приказ..., 2010).

** Данные из работы (Филатов, Тержевик, 2007); + — пересчет из значений ХПК.

Согласно классификации вод по О. А. Алекину (Алекин, 1953), приведенной выше, вода р. Умбы в доиндустриальный период относилась к гидрокарбонатному классу, группе кальция.

Для оценки сезонной динамики гидрохимического состава реки в период интенсивного индустриального развития концентрации каждого иона были нами переведены в нормальные концентрации (мкг-экв/л), расчетные данные приведены в табл. 2.15. Как можно заметить, в катионном составе в отдельные периоды происходил переход вод реки в натриевую группу, но с сохраняющимся доминированием гидрокарбонатных форм, хотя и с явным увеличением доли хлоридов.

Таблица 2.15

Сезонная динамика гидрохимического состава р. Умбы

Год отбора	Месяц отбора	Концентрация иона, мкг-экв л ⁻¹								
		NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Доиндустриальный уровень, 1962 г.	Август	6	142	103	45	35	261	45	37	0
Точка отбора № 3, 1986 г.	Март	3	140	99	187	36	310	99	40	7
	Май	4–11	120–140	49	113–139	23–31	210–270	79–90	31–44	0–8
	Июнь	0	100	99	87	20	161	59	42	1
	Июль	1	160	58	113	28	190	90	37	0
	Октябрь	16	150	107	178	28	100	79	83	3

Стоит сделать акцент на рост в речных водах в отдельные периоды таких показателей, как концентрация P, Si, Fe (табл. 2.15), а также цветность — последний показатель тесно связан с содержанием гумифицированного ОВ в водах. Перечень этих показателей позволяет предполагать косвенное влияние аэротехногенной нагрузки на территорию водосбора, а именно изменение биогеохимических циклов в почвах водосбора реки в те годы.

При отборе проб в 1962 г. еще не уделялось особого внимания миграции тяжелых металлов, поэтому трудно судить о вариабельности их концентраций в доиндустриальный период. Но мы можем сопоставить данные мониторинга в 1984–1986 гг. с ПДК для рыбохозяйственных водоемов, принятых в настоящее время (табл. 2.15) (Приказ..., 2010). Сравнение данных показывает, что в те годы концентрация основных поллютантов (Cu, Ni, Co, V) в речной воде превышала ныне действующие нормативы.

Антропогенная составляющая речного стока. Исследования, проводимые на Карельском берегу Белого моря, показали, что в этом регионе увеличение количества осадков сопровождается и выраженным ростом испарения, за счет чего очевидно снижение пресноводного притока в море (Филатов, Тержевик, 2007). Наши данные свидетельствуют о том, что на Кандалакшском берегу водный сток в 1980-е гг. незначительно увеличился относительно уровня природной вариабельности. Однако сток элементов при этом весьма существенно изменился, и далеко не по всем элементам произошло увеличение стока относительно природного фона, которое можно было бы связать с ростом антропогенной составляющей (табл. 2.16).

Таблица 2.16

Среднегодовой сток (тыс. т) и антропогенная составляющая (АС) стока

Компонент	1984 г.				1985 г.				1986 г.	
	точка 1		точка 2		точка 1		точка 2		точка 3	
	сток	АС								
K	4,6	-0,9	7,0	1,5	4,1	0,3	3,5	-0,6	4,1	-0,3
Na	15,6	11,5	19,4	15,4	11,7	8,8	9,3	6,3	12,0	8,6
Ca	13,7	2,4	15,7	4,5	9,6	1,7	9,3	0,9	10,7	1,6
Mg	9,6	4,6	6,8	1,9	2,6	-0,9	2,8	-0,9	3,6	-0,5
NH ₄ ⁺	0,06	-0,26	0,2	-0,1	0,01	-0,2	0	-0,2	0,3	-0,01
SO ₄ ²⁻	19,9	12,9	24,4	17,4	9,0	4,1	8,7	3,5	8,9	3,1
Cl	20,7	14,4	19,6	13,4	8,0	3,7	7,9	3,2	12,0	6,9
P _{минер.}	0,05	0,04	0,07	0,05	0	0	0	0	0,03	0,02
Si	19,9	14,4	11,9	6,4	2,6	-1,2	1,8	-2,4	3,7	-0,8
C	24,2	-3,0	22,8	-4,3	10,4	-8,5	9,6	-10,7	10,0	-12,2
Fe	1,1	0,8	1,4	1,1	0,4	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2
Cu	14,09	н. о.	39,6	н. о.	23,5	н. о.	7,3	н. о.	14,1	н. о.

Примечание. Н. о. — антропогенная составляющая не определялась из-за отсутствия данных по фоновому стоку.

Так, очевидно снижение среднегодового стока по органическому углероду, кремнию, аммонийному азоту и минеральному фосфору, хотя, как показано выше, в отдельные периоды в водах отмечался явный рост концентраций этих элементов относительно фона. Причинами снижения среднегодового стока биогенов могли являться и изменение климатических условий на территории водосбора, и влияние аэротехногенной нагрузки. Например, рост количества осадков и, соответственно, повышение влажности почв могли способствовать усилению минерализации растительных остатков в почве с ростом эмиссии CO₂ и NH₃, гумификации и минерализации органических форм фосфора и их аккумуляции в горизонте подстилки. Повышение кислотности почв за счет интенсификации биогенного кислотообразования и влияния кислотообразующих соединений выбросов могли вызвать снижение миграционной активности силикатных форм, поскольку в кислой среде растворимость кремнезема минимальна (до перехода в сильноокислую область). В отношении стока Fe, Na, Ca, сульфат- и хлорид-ионов отмечен четкий рост антропогенной составляющей в 1980-е гг. Не исключено, что какая-то доля роста среднегодового стока Na и Cl могла быть обусловлена не только антропогенным влиянием, но и усилением влияния морских аэрозолей в периоды штормовых явлений. Долговременный мониторинг состояния ледового покрова Белого моря показал, что площадь и продолжительность нахождения моря подо льдом стали уменьшаться с 1987 г. с линейным трендом 209 км² и 2,2 дня в год соответственно (Костяной и др., 2014). Однако соотношение Na / Cl в нормальных концентрациях, превышающее их эквивалентное отношение, характерное для морских аэрозолей, свидетельствует о росте стока Na с территории водосбора.

Формы миграции элементов с речным стоком. Миграционная активность элементов и их биодоступность определяются не столько общим (валовым) содержанием, сколько соотношением существующих форм в исследуемой среде (Florence, 1982; Линник, Набиванец, 1986). Результаты ФХМ по элементам речного стока, наиболее значимым при моделировании форм миграции, приведены в табл. 2.17.

Таблица 2.17

Долевое распределение элементов в воде р. Умбы
по основным химическим формам, %

Параметр речных вод	Доиндустриальный уровень (1962 г.)	Период интенсивного индустриального развития (точка 2, 1984 г.)		
		6 марта	23 мая	3 августа
pH	6,70	6,80	6,81	6,80
Eh, V	0,84	0,85	0,85	0,82
Fe ²⁺	*	*	*	*
FeSO ₄ ⁰	*	*	*	*
Fe(OH) ₃ ⁰	3,8	1,9	2,6	5,3
FeSO ₄ ⁺	*	*	*	*
Fe(OH) ₄ ⁻	0,07	0,02	0,03	0,16
Fe ³⁺	*	*	*	*
FeOH ²⁺	0,05	0,15	0,10	0,02
FeOH ⁺	*	*	*	*
FeO ⁺	50,9	75,1	66,3	33,9
HFeO ₂ ⁰	45,2	22,8	31,0	60,5
FeO ₂ ⁻	0,03	0,01	0,02	0,07
FeCl ²⁺	*	*	*	*
FeCl ⁺	*	*	*	*
Ca ²⁺	99,5	99,5	99,2	99,5
CaOH ⁺	*	*	*	*
CaCO ₃ ⁰	0,01	0,005	0,005	0,009
Ca(HCO ₃) ⁺	0,27	0,32	0,25	0,21
Ca(HSiO ₃) ⁺	*	*	*	*
CaCl ⁺	*	0,006	0,003	0,003
CaCl ₂ ⁰	*	*	*	*
CaSO ₄ ⁰	0,2	0,2	0,6	0,3
Cu ⁺	*	—	*	*
Cu ²⁺	96,2	—	98,1	94,9
CuOH ⁺	2,6	—	1,9	5,1
CuO ⁰	1,2	*	*	*
HCuO ₂ ⁻	*	—	*	*
CuCl ⁰	*	—	*	*
CuCl ⁺	0,01	—	0,01	0,02
CuCl ₂ ⁰	*	—	*	*
SiO ₂ ⁰	30,8	24,5	26,7	33,1
HSiO ₃ ⁻	0,03	0,02	0,03	0,05
H ₄ SiO ₄ ⁰	69,2	75,6	73,3	66,9

Примечание. * — концентрация составляет меньше $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л; прочерк — анализы не выполнялись.

Формы миграции элементов в речных водах во многом связаны с процессами комплексообразования с природными органическими и неорганическими лигандами. При этом процесс комплексообразования существенно усиливается в случае присутствия в речных водах органического вещества, а это особенно актуально при заболоченности территории водосбора реки. При оценке ионного баланса разницу между суммой катионной и анионной частей раствора (при выражении его состава в нормальных концентрациях) относят к сумме анионов органических кислот. Можно утверждать, что, хотя западные притоки р. Умбы расположены на болотистой территории Имандра-Умбской низины, роль ОВ в перераспределении форм миграции в исследуемых речных водах незначительна (табл. 2.16). На это указывает значение разницы концентраций катионной и анионной частей раствора, не превышающее уровня допустимой погрешности химического анализа. Из-за незначительного вклада ОВ в ионный состав вод перечень форм миграции большинства элементов в рассматриваемой реке относительно беден и представлен преимущественно однороднолигандными комплексами, в частности гидроксильными и хлоридными. Низкое содержание органического углерода способствовало миграции кремния в двух доминирующих мономерных формах — SiO_2 и H_4SiO_4 (более 70 %), тогда как при высокой цветности вод возможно формирование высокоассоциированных соединений кремния с гуминовыми веществами (Гордеев, 1983).

Доминирующей (> 99 %) формой миграции катионов основного ионного состава в р. Умбе является свободная ионная форма (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Поскольку соли щелочноземельных элементов (Ca, Mg) не склонны к гидролизу, то среди возможных форм их миграции содержание гидроксильных комплексов минимально (< 0,01 %). Анионы минеральных кислот (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды) обладают слабой комплексообразующей способностью, поэтому очень незначительная доля щелочноземельных металлов в водах р. Умбы находится в виде ионных пар или ассоциатов с указанными анионами (не более 2 % суммарно). Так как повышенная сульфатная нагрузка оказала незначительное влияние на гидрохимический состав речных вод, то и доля сульфатных комплексов в составе миграционноактивных форм осталась пренебрежительно малой величиной (< 0,01 %).

Для реконструкции истинных значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и его влияния на формы миграции элементов нами также успешно применен метод ФХМ, результаты моделирования представлены в табл. 2.18. Высокие положительные значения Eh, соответствующие природному уровню, подтверждают обоснованность отнесения состояния реки к «переходному от естественного к равновесному» (Никаноров, Брызгалов, 2009). Такая классификация по системообразующим параметрам абиотической компоненты показывает, что скорость внутривидовых биохимических процессов восстановления экосистемы реки превышает темпы антропогенных нарушений.

Изменение Eh раствора меняет формы нахождения в нем элементов с переменной валентностью, таких как Fe, Cu, Ni. В связи с тем что усиление антропогенного воздействия оказало слабое влияние на окислительно-восстановительные условия речного стока, доминирующей формой основного поллютанта (меди) осталась ионная форма в высшей степени окисления металла.

Результаты ФХМ показали, что в 1980-е гг. в речных водах исчезла молекулярная форма CuO , которая отмечалась в доиндустриальном уровне. Следует упомянуть, что эта форма соответствует минералу тенориту. До модернизации производства этот минерал в числе прочих идентифицировался в составе пылевых выбросов комбината «Североникель» (Варсан, 2002), возобновление работы которого в послевоенный период датируется 1947 г. Исследования распределения халькофильных элементов в колонках донных отложений показало, что загрязнение оз. Умбозеро кадмием, являющимся сопутствующим компонентом выбросов медно-никелевых комбинатов, датируется также 1940-ми гг., до начала деятельности рудников «Умбозеро» и «Восточный». Причиной загрязнения предполагается начало работы комбината «Североникель» в г. Мончегорске (в 50 км к западу от озера).

Особое внимание стоит уделить формам миграции железа, поскольку этот элемент играет одну из ключевых ролей в геохимических циклах многих элементов. Для железа отмечено самое большое разнообразие форм нахождения в исследуемой нами речной воде (ионных и молекулярных), но доминирующими формами как в доиндустриальный период, так и в период интенсивного промышленного развития являлись FeO^+ и HFeO_2^0 . Между этими двумя основными формами выражено сезонное перераспределение содержания железа с доминированием молекулярной формы миграции к концу летнего периода (табл. 2.18). Сходная сезонная динамика наблюдалась и в отношении молекулярной гидроксидной формы железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). С учетом наличия слаборастворимых молекулярных форм $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CaSO_4^0 среди возможных форм миграции сделано предположение о начальном формировании центров осадкообразования еще до зоны смешения речных и морских вод, что является важным моментом для дальнейшего моделирования процессов маргинальных фильтров. Считается, что молекулярная форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ практически нерастворима в воде, но легко образует коллоидные растворы, а значит, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к загрязнителям. Увеличение ее доли в речной воде до 5,5 %, а также рост доли другой гидроксидной формы железа (HFeO_2 — свыше 65 % к осеннему периоду) может способствовать повышению масштабов накопления загрязняющих веществ в приустьевых зонах Кандалакшского залива.

Выводы

Определена тенденция изменения гидрохимического состава р. Умбы, впадающей в Кандалакшский залив Белого моря. Формирование вод реки в период интенсивного индустриального развития шло под воздействием природных и техногенных факторов, а именно влияния морских аэрозолей, аэротехногенной нагрузки и нарушения биогеохимических циклов почв территории водосбора. Показано, что содержание тяжелых металлов в р. Умбе в период интенсивного индустриального развития региона превышало ПДК, принятые в настоящее время для водоемов рыбохозяйственного назначения. Повышение доли миграционноактивных форм железа в период интенсивного промышленного развития может являться причиной вторичного загрязнения устьевых зон малых рек водосбора Белого моря и повышения нагрузки на морские экосистемы.

2.4.3. Особенности гидрохимии эстуарных зон некоторых малых рек водосбора Белого моря

В зонах смешения речных и морских вод происходит существенная трансформация веществ за счет формирования маргинального фильтра (МФ), что существенно уменьшает антропогенную нагрузку на морские экосистемы. Классическим представлением о функционировании МФ является убывание концентрации взвешенных частиц и растворенного ОВ от реки к морю (Лисицын, 1994). Однако авторами работ (Долотов и др., 2002, 2004) отмечено, что в зонах смешения вод рек Кандалакшского залива (Карельский берег) концентрация взвеси практически не уменьшается при повышении солености от 0 до 20 практических единиц солености (ПЕС). Одной из основных причин может быть исходно низкая концентрация взвеси в реках, впадающих в Белое море со стороны Карелии и Кольского полуострова. Натурные исследования процессов МФ устьевых зон Белого моря проводились главным образом на примере таких крупных рек, как Северная Двина (Кравчишина, 2011), Онега (Долотов и др., 2008), Кемь (Демина и др., 2005). Для малых рек, в частности, Кандалакшского и Терского берегов, этот вопрос практически не прорабатывался, особенно в отношении формирования новообразованных фаз в зоне смешения. При моделировании таких процессов производят отдельные расчеты форм нахождения элементов в речных и морских водах, а затем составляется модель смешения этих вод в разных соотношениях и выявляются тенденции выпадения твердых фаз. Такой подход успешно опробован сотрудниками Тихоокеанского океанологического института с применением ПК «Селектор» (Савенко и др., 2008; 2009). Основные приемы, отработанные нами при моделировании взаимодействия природных и геотехногенных систем с помощью упомянутого программного комплекса (Мазухина, Сандимиров, 2002, 2003, 2005), оказались применимы при моделировании процессов, происходящих в зоне МФ одной из наиболее загрязненных рек, впадающих в Кандалакшский залив со стороны Мурманской области, — р. Нивы (Калинников и др., 2013). Следует подчеркнуть, что и в том и в другом случае моделировались процессы перераспределения форм нахождения элементов и выпадения твердых фаз при смешении вод с разной соленостью (минерализацией).

Цель данного этапа работы — определить различия форм миграции элементов в отдельных звеньях системы «малая река — Белое море» на примере р. Умбы с применением метода ФХМ.

Объекты и методы исследования

Река Умба является одной из крупнейших озерно-речных систем, играющих ведущую роль в воспроизводстве атлантического лосося на Кольском п-ове. В ее среднем течении и ряде притоков преобладают нерестилища смешанного типа, а в нижнем течении расположены выростные участки, пригодные для выпуска молоди (Красовский, 2006). Нарушение мест обитания лососевых за счет антропогенного влияния наряду с повсеместным браконьерским ловом — актуальная проблема в настоящее время.

Точки отбора проб речных и морских вод представлены на рис. 2.18. Данные о гидрохимическом составе вод р. Умбы в 2014 г. получены

в рамках режимных наблюдений, проводимый ФГБУ «Мурманское УГМС» на гидропосту «3 км от рыбоводного завода» (точка 3, рис. 2.18).

Отбор проб морской воды проводился в 5 км от береговой линии пос. Умба Терского района Мурманской области, координаты точки отбора — 66°37'N 34°19'E. Выбор контрольной точки акватории Белого моря соответствует ГОСТ 17.1.3.08-82. На протяжении всего летнего сезона 2014 г. нами ежемесячно проводился отбор морских вод поверхностного слоя (на глубине 1 м). Отбор осуществлялся с соблюдением требований ГОСТ 17.1.5.05-85, и далее проводился полный гидрохимический анализ. pH морских вод определялся потенциометрическим методом, валовое содержание металлов — на масс-спектрометре ELAN-9000 с индуктивно-связанной плазмой и динамической реакционной системой согласно методике выполнения измерений ЦВ 3.18.05-2005. При анализе анионного состава морских вод применялся метод ионообменной хроматографии.



Рис. 2.18. Расположение гидропостов на р. Умбе и точки отбора морских вод:
* — точка отбора морских вод

Для определения форм миграции элементов в системе «река — море», а также моделирования выпадения твердых фаз при смешении вод применен ПК «Селектор». В данной работе проведено ФХМ ионного состава вод июньского отбора (после периода снеготаяния). Система моделировалась как открытая по отношению к атмосфере в соответствии с интенсивной аэрацией как речных, так и морских вод. Данный подход позволил определить основные тенденции вероятного изменения состава раствора. При ФХМ формы миграции элементов фиксировались, задавались концентрации элементов катионной части раствора (Na, K, Ca, Mg, Fe) и элементов анионной части (P, Cl, N, S, Si), концентрации которых соответствовали аналитическим измерениям. ФХМ проводилось при температуре пробоотбора речных вод (+7,8 °C) и давлении 1 бар.

Результаты и обсуждение

Речные воды. В настоящее время режимные наблюдения на гидропостах № 1 и 2, отмеченные на рис. 2.17, не проводятся, но имеющаяся база данных позволяет осуществлять пространственно-временные оценки миграции взвешенных и растворенных форм в исследуемой речной системе. Так, если в 1980-е гг., в период интенсивного индустриального развития территории Мурманской области, концентрация взвесей в р. Умбе достигала 20 мг/л (Ежегодник..., 1977–95), то в 2014 г. средневзвешенное содержание взвесей в исследуемой реке не превышало 5 мг/л. В доиндустриальный период воды р. Умбы относились к гидрокарбонатному классу, группе кальция (Филатов, Тержевик, 2007). В настоящее время в катионном составе произошел переход вод реки в натриевую группу с явным увеличением доли хлоридов (табл. 2.18), однако их концентрация в р. Умбе близка к концентрации хлорид-ионов в других реках водосбора Белого моря протяженностью свыше 100 км и не превышает 3 мг/л.

Таблица 2.18

Химический состав р. Умбы и Белого моря, мг/л

Компонент	Река Умба	Белое море
Na	3,80	6318
K	1,00	228
Ca	3,80	295
Mg	0,2	880
Al	0,04	0,03
Fe	0,20	0,68
Mn	0,04	0,05
Si	1,63	0,17
Cl ⁻	2,80	12554
P	0,01	0,005
SO ₄ ²⁻	3,8	1698

Для исследуемой речной воды отношение нормальных концентраций натрия к хлору равняется 2,09, что значительно превышает это отношение для вод, находящихся в зоне выраженного влияния моря (0,86). Считается, что реки Кандалакшского залива защищены от влияния морских ветров и на их ионный состав слабо влияют морские отложения (Филатов, Тержевик, 2007). Река берет свое начало из оз. Умбозеро, северная часть которого расположена между Хибинскими и Ловозерскими щелочными массивами, а в юго-западной части ведется разработка Коашвинского апатит-нефелинового месторождения. По этой причине мы отмечаем такие значительные отклонения от эквивалентного соотношения Na⁺ и Cl⁻.

Формы миграции элементов в речных водах во многом связаны с процессами комплексообразования с природными органическими и неорганическими лигандами. Эти процессы оказывают влияние и на процессы флокуляции в МФ рек: высокомолекулярные фракции гуминовых и фульвокислот флокулируют совместно с растворенным железом и сорбируют и

соосаждают многие растворенные микроэлементы (Гордеев, 2012). Процесс комплексообразования существенно усиливается в случае высокого содержания ОВ в речной воде, а это особенно актуально при заболоченности территории водосбора реки. Хотя западные притоки р. Умбы расположены на болотистой территории Имандра-Умбской низины, роль ОВ в миграционной активности элементов в речном стоке нельзя признать определяющей. На это указывает рассчитанные нами значения разницы катионной и анионной частей речных вод при их выражении в нормальных концентрациях (табл. 2.19). Эта разница, которую относят к содержанию анионов органических кислот, за редким исключением превышает уровень допустимой погрешности химического анализа. Это означает, что такие анионы в водах практически отсутствуют, если не считать осеннего отбора, когда идет поступление свежего растительного опада на территорию водосбора.

Таблица 2.19

Сезонная динамика отдельных параметров р. Умбы

Дата отбора	Температура, °С	ОВ, мг/л	ХПК, мг/л	Сумма, мкг-экв/л	
				анионов	катионов
14.03.2014	0	< 5	15,9	613,9	603,4
25.04.2014	1	< 5	21,5	617,6	543,9
26.05.2014	7,8	< 5	22,8	462,3	397,0
11.06.2014	13,4	< 5	28,2	442,7	689,2
15.08.2014	17,4	< 5	15,5	543,8	542,5
02.10.2014	6	< 5	17,9	629,0	836,7

Из-за незначительного вклада ОВ в ионный состав вод перечень форм миграции большинства элементов в рассматриваемой реке относительно беден и представлен преимущественно однороднолигандными комплексами, в частности гидроксильными и хлоридными (табл. 2.20). В составе растворенных форм в речной воде доминируют: алюминий — AlO_2^- , $Al(OH)_4^-$, $HAIO_2^0$, $Al(OH)_3^0$, железо — $HFeO_2^0$, FeO^+ , $Fe(OH)_3^0$, $Fe(OH)_4^-$, марганец — Mn^{2+} , $MnSO_4^0$, $MnOH^+$, кремний — $H_4SiO_4^0$, SiO_2^0 , $HSiO_3^-$, кальций — Ca^{2+} , $CaSO_4^0$, $Ca(HCO_3)^+$, магний — Mg^{2+} , $MgSO_4^0$, $Mg(HCO_3)^+$, калий — K^+ , KSO_4^- , KCl^0 . Так как значения ХПК речной воды являются значимыми величинами, это позволяет сделать предположение, что миграция ОВ с речным стоком идет преимущественно в молекулярной форме. Не исключено, что при этом формируются ассоциаты ОВ с гидроксидными формами железа ($FeOOH$ или $HFeO_2$ и $Fe(OH)_3$). Такие ассоциаты могут выполнять транспортирующую функцию в миграции элементов-загрязнителей, в частности тяжелых металлов. В связи со значимыми величинами ХПК речной воды нами проведена реконструкция истинных значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и его влияния на формы миграции элементов. Результаты моделирования при разных стадиях смешения вод представлены в табл. 2.21 и 2.22. Высокие положительные значения Eh, соответствующие природному уровню, подтверждают обоснованность отнесения состояния р. Умбы к «переходному от естественного к равновесному» (Никаноров, 2009). Такая классификация по

системообразующим параметрам абиотической компоненты показывает, что скорость внутривидовых биохимических процессов восстановления экосистемы реки превышает темпы антропогенных нарушений. Низкое содержание органического углерода в речной воде способствует миграции кремния в двух доминирующих мономерных формах — SiO_2 и H_4SiO_4 (более 70 %), тогда как при высокой цветности вод возможно формирование высокоассоциированных соединений кремния с гуминовыми веществами (Гордеев, 1983).

Таблица 2.20

Формы нахождения элементов, % от общего содержания растворенных форм

Форма	Река Умба	Белое море	Форма	Река Умба	Белое море
Железо			$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	29,4	41,1
Fe^{2+}	*	*	AlSO_4^+	*	*
FeSO_4^0	*	*	$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	*	*
$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	3,9	7,77	Al^{3+}	0,02	*
FeSO_4^+	*	*	Магний		
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	0,09	3,30	Mg^{2+}	99,17	70,01
Fe^{3+}	*	*	MgOH^+	*	*
FeOH^{2+}	0,04	*	MgCO_3^0	0,01	0,14
FeOH^+	*	*	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$	0,26	0,61
FeO^+	48,6	3,59	MgCl^+	0,01	9,21
FeO^0	-	*	MgSO_4^0	0,56	20,02
HFeO_2^0	47,3	83,85	MgHSiO_3^+	*	*
FeO_2^-	0,04	1,49	Марганец		
FeCl^+	*	*	Mn^{2+}	99,7	78,8
FeCl^{2+}	*	*	MnOH^+	0,01	0,08
Кальций			MnO^0	*	*
Ca^{2+}	99,28	75,14	MnSO_4^0	0,25	10,81
CaOH^+	*	*	MnCl^+	*	10,33
CaCO_3^0	0,01	0,32	HMnO_2^-	-	*
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	0,27	0,67	Натрий		
CaHSiO_3^+	*	*	Na^+	99,98	94,78
CaCl^+	*	6,89	NaCl^0	*	3,81
CaCl_2^0	*	0,74	NaSO_4^-	0,02	1,41
CaSO_4^0	0,43	16,24	NaHSiO_3^0	*	*
Калий			NaAlO_2^0	*	*
K^+	99,97	97,73	Кремний		
KCl^0	*	0,07	Si		
KHSO_4^0	*	*	SiO_2^0	28,4	32,14
KOH^0	*	*	HSiO_3^-	0,1	0,60
KSO_4^-	0,03	2,20	H_4SiO_4^0	71,5	59,04
Алюминий			Фосфор		
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	6,4	0,01	PO_4^{3-}	-	0,01
AlO_2^-	29,1	53,3	H_2PO_4^-	-	14,4
HAlO_2^0	21,8	2,1	HPO_4^{2-}	-	85,6
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,3	1,5			

Примечание. * — менее 0,01%; прочерк — форма отсутствует или содержание элемента в водах ниже предела обнаружения (по общему фосфору).

Морские воды. Соленость морских вод в точке отбора приближается к 24 ПЕС, что свидетельствует о незначительном распресняющем влиянии на нее речного стока. Уменьшение концентрации растворимых форм элементов в конечных членах системы «река — море» отмечается только в отношении Si, P и Al. По остальным элементам, включенным в схему анализа, в том числе по Fe и Mn, наблюдается ее увеличение. Как показывают результаты моделирования, состав морских вод характеризуется разной степенью закомплексованности элементов основного состава, но с доминированием простых катионных форм: $\text{Na}^+ > 94\%$, $\text{K}^+ > 97\%$, $\text{Ca}^{2+} > 75\%$, $\text{Mg}^{2+} > 70\%$, $\text{Mn}^{2+} > 78\%$. Для речной воды доля простых катионных форм указанных элементов значительно выше — более 99 %.

В морской воде доминирующими растворенными формами являются: алюминий — AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, HAlO_2^0 , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, железо — HFeO_2^0 , $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, FeO^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, марганец — Mn^{2+} , MnSO_4^0 , MnCl^+ , MnOH^+ , кальций — Ca^{2+} , CaSO_4^0 , CaCl^+ , магний — Mg^{2+} , MgSO_4^0 , MgCl^+ , калий — K^+ , KSO_4^- (табл. 2.20). Полученные нами результаты по доминирующим формам в воде Белого моря хорошо согласуются с распределением по формам в океанических водах, приведенным в работе (Bruland, Sohrin, 2011).

В морской воде доля хлоридов наиболее значима для распределения по формам Ca, Mg и Mn, но на их долю приходится не более 10 % общего содержания растворенных форм этих элементов. Наличие сульфатов двухвалентных металлов (CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , MnSO_4^0) характерно как для морских, так и для речных вод с естественным возрастанием их доли при переходе к морским водам (до 20 % по Mg). Для Al и Fe формирование хлоридных и сульфатных комплексов абсолютно не выражено ни в речной, ни в морской воде. Что касается Mn, то смены его доминирующих форм в морской воде не происходит, но в связи с высоким содержанием хлорид- и сульфат-ионов в морской воде появляются молекулярная форма MnSO_4^0 и ионы MnCl^+ с возрастанием доли Mn в их составе свыше 10 %. Подобная тенденция отмечается для Ca и Mg.

Для морской воды характерна смена доминирующих форм миграции кремния с увеличением доли кремнезема (молекулярной формы SiO_2) в ее составе, однако выпадение аморфного кремнезема при смешении вод методами ФХМ не диагностируется (табл. 2.22).

Смешение речных и морских вод. Так как существенного изменения Eh в зоне смешения вод не отмечается (табл. 2.21), перераспределение форм нахождения элементов по такому показателю, как степень окисления, также не выражено. Это свидетельствует об отсутствии окислительно-восстановительного геохимического барьера в поверхностном слое исследуемой геохимической системы «река — море». Существенного скачка pH при смешении речной и морской воды также не происходит, поскольку исходные значения данного показателя разнятся менее чем на единицу (6,98 в речной воде против 7,81 в морской). Отсюда предполагается, что уже при незначительном смешении морских и речных вод идет формирование кислотно-основного геохимического барьера. Если считать процесс смешения вод законченным при достижении pH морских вод, то это характерно для соотношения 3 : 1. Результаты ФХМ показали, что после достижения соотношения между морской и речной водами 20 : 1 pH смешанных вод поддерживается на уровне 7,90, что указывает на формирование в смешанных водах буферной системы, удерживающей pH практически на одном уровне.

Таблица 2.21

Результаты моделирования смешения вод р. Умбы и морской воды при разных соотношениях

Морская вода / речная вода	Определяемый параметр водного раствора, мкг/л											
	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Si	Eh, В	pH
1000/1	6270	226	293	873	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$7,99 \cdot 10^{-9}$	$8,04 \cdot 10^{-11}$	11633	541	0,14	+0,78	7,92
1000/3,16	6260	226	293	871	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$7,99 \cdot 10^{-9}$	$8,06 \cdot 10^{-11}$	11608	540	0,14	+0,78	7,92
1000/10	6210	224	291	866	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-9}$	$8,12 \cdot 10^{-11}$	11530	538	0,15	+0,78	7,92
1000/31,6	6090	220	285	848	$8,32 \cdot 10^{-5}$	$8,01 \cdot 10^{-9}$	$8,32 \cdot 10^{-11}$	11290	531	0,18	+0,78	7,91
1000/100	5710	206	267	795	$8,01 \cdot 10^{-9}$	$8,05 \cdot 10^{-9}$	$8,97 \cdot 10^{-11}$	10592	510	0,27	+0,78	7,89
1000/316	4780	173	224	665	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$8,18 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-10}$	8861	457	0,52	+0,78	7,83
1000/1000	3150	114	149	439	$3,54 \cdot 10^{-2}$	$8,63 \cdot 10^{-9}$	$2,11 \cdot 10^{-10}$	5843	352	0,90	+0,79	7,67

Примечание. Речная вода — от 1 до 1000 л, морская вода — 1000 л, $P = 1$ бар.

Направление процессов формирования твердых фаз при смешении вод показано в табл. 2.22. Отмечено выпадение таких твердых фаз, как пиролюзит (MnO_2), гетит ($FeO(OH)$), гидроксилapatит ($Ca_5(PO_4)_3OH$) и гидратированная форма мусковита состава $KAl_3Si_3O_{10}O_2H_2(H_2O)_{4,5}$ при абсолютном доминировании гетита на всех рассматриваемых стадиях смешения вод. На ранних стадиях смешения вод выпадает гетит (около 90 %) и пиролюзит (около 10 % по массе новообразованной фазы). При росте солености до отношения 10 : 1 начинают выпадать в осадок продукты гидролиза мусковита и гидроксилapatит, и их доли в составе твердой фазы достигают 14 и 2 % по массе соответственно. Доля гетита при указанном соотношении снижается до 78 % и далее практически остается постоянной величиной при возрастании солености до максимальных значений в 24 ПЕС.

Таблица 2.22

Минеральный состав новообразованных фаз при смешении воды р. Умбы и морской воды при разных соотношениях

Морская вода / речная вода	Минеральный состав новообразованных фаз, %				
	MnO_2	$Al(OH)_3$	$FeO(OH)$	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2(H_2O)_{4,5}$	$Ca_5(PO_4)_3OH$
1000/1	6,1	0,0	77,9	14,1	1,95
1000/3,16	6,1	0,0	77,9	14,1	1,94
1000/10	6,1	0,0	77,8	14,2	1,94
1000/31,6	6,2	0,0	77,5	14,3	1,92
1000/100	6,3	0,0	76,6	15,0	1,86
1000/316	7,3	9,1	83,3	0,0	0,0
1000/1000	10,0	0,0	90,0	0,0	0,0

Примечание. Речная вода — от 1 до 1000 л, морская вода — 1000 л, $P = 1$ бар.

В речной воде железо распределено равномерно между двумя формами — FeO^+ и $FeO(OH)$. С учетом наличия указанных слабо растворимых молекулярных форм железа среди возможных форм миграции в составе речных вод, нами сделано предположение о начальном формировании центров осадкообразования еще до зоны смешения речных и морских вод. Например, в отношении речных взвесей предположено, что формы нахождения в них металлов в значительной мере наследуются от материнских пород водосбора, но такие фазы, как поверхностно-сорбированная и аморфно-гидроокисная, вероятно, формируются в самой реке (Гордеев, 1983). В морской воде доля гидроксидных форм железа $FeO(OH)$ и $Fe(OH)_3$ значительно возрастает по сравнению с речной водой с абсолютным доминированием гетита в прибрежных водах (более 83 % общего содержания растворимых форм железа). Другая форма железа, такая как $Fe(OH)_3$, практически нерастворима в воде, но, как указано выше, легко образует коллоидные растворы, а значит, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к загрязнителям. Отмеченное увеличение ее доли в морской воде до 8 % может способствовать повышению масштабов накопления загрязняющих веществ в прибрежных зонах Кандалакшского залива. При соотношении вод 3 : 1 термодинамически возможно формирование гиббсита как новообразованной фазы, но при

дальнейшем росте солености вод, вероятно, происходит растворение выпавшего осадка, поэтому появление гиббсита отмечается в очень узком диапазоне кислотности вод.

Состав твердых фаз, отмеченных нами в зоне смешения речной и морской вод, согласуется с результатами обширных исследований минерального состава взвесей, проведенных по всей акватории Белого моря в работе (Кравчишина, Дара, 2014). Известно, что в поверхностных водах Белого моря доминирует пелитовая (тонкодисперсная < 10 мкм) фракция взвеси, первостепенную роль в которой играют гидрослюды, в частности иллит. Иллит является продуктом гидролиза мусковита. Результаты ФХМ показывают, что гидромусковит выпадает при примерном соотношении вод 3:1 и далее при нарастании солености удерживается в составе твердой фазы на уровне 14 % по массе.

Если суммировать массы выпадающих твердых фаз на разных стадиях смешения вод, то максимальное количество взвесей составляет около 1,5 мг/л. Согласно натурным исследованиям, среднее содержание взвеси в водах Кандалакшского залива составляет около 1,0 мг/л (Лисицын и др., 2013), что говорит о верификации применяемой модели (рис. 2.19). Максимум выпадения твердых фаз приходится на начальную стадию смешения вод (1:1). При дальнейшем росте солености вод происходит частичное удаление осадка, вероятно, преимущественно за счет седиментации MnO_2 и $FeOOH$. Это означает, что основная часть новообразованных в прибрежной зоне твердых фаз либо довольно быстро подвергается седиментации и формирует донные осаднения, либо выносится в бассейновую зону. Полученные нами результаты ФХМ говорят в пользу предположения, высказанного в работе (Розанов, Волков, 2009). Авторы считают, что в формировании железомарганцевых конкреций в донных отложениях Кандалакшского залива участвуют железо и марганец, аккумулярованные из морской воды, а не из осадков, образующихся из материала питающей провинции, сложенной кислыми породами. Результаты моделирования концентрации взвеси сопоставимы с натурными данными (рис. 2.19, табл. 2.23).

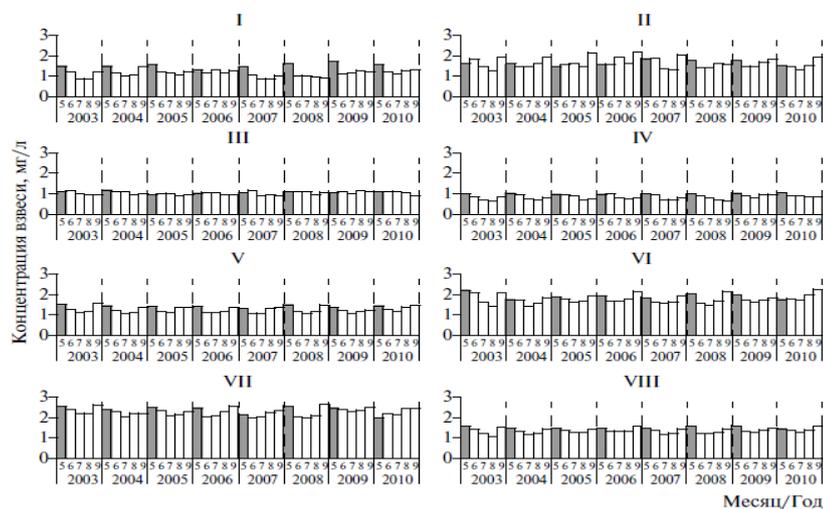


Рис. 2.19. Диаграммы среднемесячных значений концентрации взвеси по (Лисицын и др., 2013): III — Кандалакшский залив

Таблица 2.23

Содержание твердых фаз при разных соотношениях морской (МВ) и пресной (ПВ) вод (по результатам моделирования), мг/л

Отношение МВ / ПВ	MnO ₂	Al(OH) ₃	FeO(OH)	CaCO ₃	MgCO ₃	Msc	Apt	Сумма твердых фаз
1000/1	0,085	0,000000	1,079904	0,000002	0,000006	0,194768	0,000001	1,36
316/1	0,085	0,000000	1,080614	0,000002	0,000007	0,194782	0,000001	1,36
100/1	0,085	0,000000	1,082747	0,000001	0,000006	0,194820	0,000001	1,36
31,6/1	0,087	0,000000	1,089500	0,000001	0,000005	0,194921	0,000001	1,37
10/1	0,092	0,000000	1,110735	0,000022	0,000242	0,195079	0,000001	1,40
3,1623 1	0,107	0,093987	1,178174	0	0	0	0	1,38
1/1	0,154	0,000000	1,391418	0	0	0	0	1,55

Примечание. Msc — $KAl_3Si_3O_{10}O_2H_2(H_2O)_{4,5}$; Apt — $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Особое внимание нами уделено изменению форм миграции Si и P, поскольку именно для этих биогенных элементов характерен неконсервативный тип поведения в водах малых водотоков Кандалакшского и Терского берегов при росте солености (Савенко и др., 2011). Отмечаемый неконсервативный характер поведения Si и P, как правило, связывают с их активным биологическим поглощением в зоне смешения вод.

Наши результаты ФХМ, представленные на рис. 2.20 и в табл. 2.23, показывают, что немаловажной причиной снижения концентраций этих элементов может являться выпадение гидроксилпатита и гидратированных форм мусковита на ранних стадиях смешения вод (3 : 1).

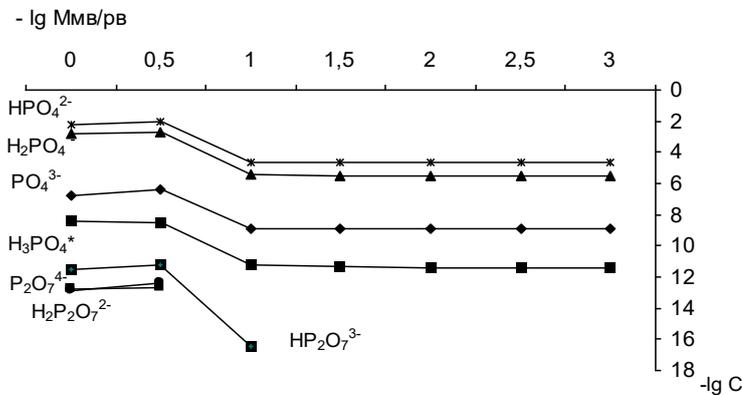


Рис. 2.20. Изменение концентрации физико-химических форм фосфора при разных соотношениях морской (мв) и речной (рв) вод

Смешение речных и морских вод (прилив). Далее рассматривались тенденции вероятного изменения раствора при постепенном добавлении соленых вод (от 1 до 1000 л) в пресные (1000 л). Температура составляла +7,8 °C

в соответствии с данными отбора проб, давление 1 бар, соленость полученного раствора не превышала 10 ‰,

Изменение уровней pH и Eh в зависимости от соотношения морских и речных вод представлены на рис. 2.21, результаты моделирования изменения состава раствора по главным компонентам — в табл. 2.24.

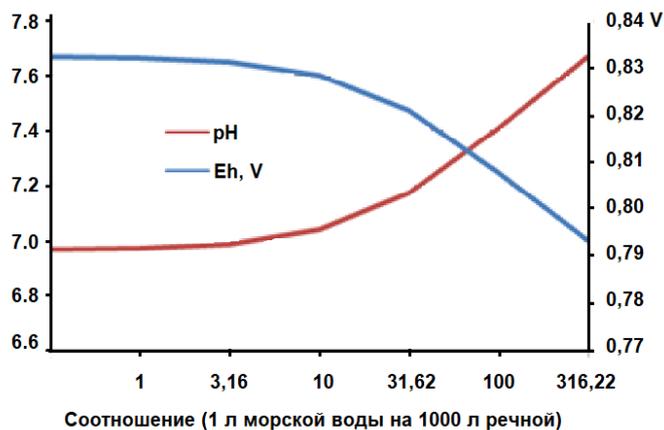


Рис. 2.21. Динамика изменения уровней pH и Eh в зависимости от соотношения морских и пресных вод

Таблица 2.24

Результаты моделирования смешения вод р. Умбы и морской воды при разных соотношениях

Определяемый параметр водного раствора	Соотношение (1 л морской воды на 1000 л речной)						
	1	3,16	10	31,62	100	316,2	1000
K	1,227	1,716	3,249	7,963	21,642	55,499	114,23
Ca	4,091	4,719	6,687	12,737	30,294	73,75	149,13
Mg	1,079	2,973	8,91	27,163	80,133	211,24	438,65
Al	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,037	0,035
Fe	1,40E-08	1,40E-08	1,38E-08	1,31E-08	1,16E-08	9,79E-09	8,63E-09
Mn	2,99E-09	2,99E-09	2,88E-09	2,42E-09	1,48E-09	5,91E-10	2,12E-10
Cl ⁻	14,507	39,74	118,82	361,94	1067,5	2813,7	5842,7
SO ₄ ²⁻	5,387	8,841	19,138	46,992	109,74	218,29	351,69
O ₂ (раств.)	11,351	11,351	11,349	11,344	11,331	11,295	11,234
Si	1,629	1,625	1,615	1,585	1,496	1,277	0,897

Примечание. Речная вода — 1000 л, морская вода — от 1 до 1000 л, P = 1 бар.

Динамика изменения содержания основного катионно-анионного состава в целом соответствует ситуации консервативного смешения морской и речной водных масс. Отмечена высокая доля простых катионных форм для Na, K, Ca, Mg, Mn. Хлорид- и сульфат-анионы показывают закономерное увеличение при

повышении доли морской воды. Для Al, Fe, Mn, Si отмечено снижение содержания при переходе от пресных к солоноватым водам. Для алюминия увеличивается содержание растворенных форм $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и AlO^- при снижении форм $\text{Al}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (по мере увеличения доли морских вод). Для железа наблюдается снижение доли формы FeO^+ , для Mn — снижение формы Mn^{2+} и максимальное содержание MnSO_4 на уровне 100 л морской воды на 1000 л речной. Отмечено незначительное снижение доли растворенного кислорода.

На рисунке 2.22 представлен модельный минеральный состав новообразованных фаз при смешении вод р. Умбы (1000 л) и морской воды (от 1 до 1000 л).

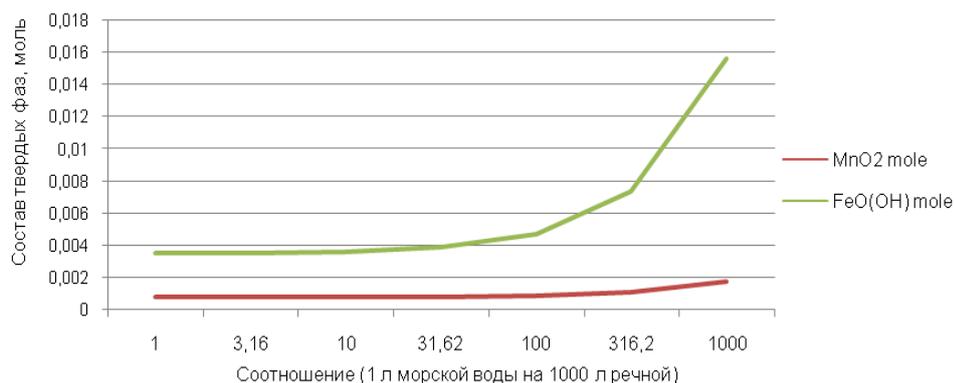


Рис. 2.22. Минеральный состав новообразованных фаз при смешении воды р. Умбы и морской воды при разных соотношениях, $T = +7,8^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар

При смешении вод отмечено выпадение таких твердых фаз, как пиролюзит (MnO_2) и гетит (FeOOH), при доминировании гетита на всех рассматриваемых стадиях смешения вод.

Распределение содержания новообразованных фаз при увеличении доли морских вод для пиролюзита снижается от 18,22 до 9,99 % в составе новообразованной фазы, тогда как для гетита, наоборот, повышается с 81,78 до 90,01 %.

Результаты моделирования смешения вод моря и р. Нивы в разных соотношениях показывают изменение концентраций всех основных катионов и анионов с увеличением содержания пресной воды в объеме смешения, изменение количественного и качественного составов новообразованных фаз при практически постоянных значениях pH и концентрации кислорода (табл. 2.25).

Сопоставление двух маргинальных фильтров «р. Нива — море» и «р. Умба — море» показали количественное и качественное различия состава новообразованных фаз: в МФ «р. Умба — море» преобладают $\text{FeO}(\text{OH})$, MnO_2 , при соотношении морских и пресных вод 1000/316 выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$ (табл. 2.22), тогда как в МФ «р. Нива — море» преобладают фаза мусковита и аморфный кремнезем (табл. 2.25).

Таблица 2.25

Моделирование смешения вод (мг/л) р. Нивы (от 1 до 1000 л) и морской воды (1000 л) в разных объёмах ($T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$)

Соотношение	Al _{общ.}	Fe _{общ.}	C _{общ.}	Ca ⁺²	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	O ₂
1000/1	5,14E-06	1,14E-08	14,5	138	125	369	2250	4480	496	60,7	10,9
1000/3,16	5,16E-06	1,14E-08	14,5	138	124	368	2240	4470	495	60,6	10,9
1000/10	5,18E-06	1,14E-08	14,4	137	124	366	2230	4440	493	60,3	10,9
1000/31,6	5,24E-06	1,14E-08	14,1	134	121	359	2180	4350	487	59,4	10,9
1000/100	5,56E-06	1,14E-08	13,4	127	114	339	2050	4090	467	56,7	10,9
1000/316	7,00E-06	1,14E-08	11,7	108	95,4	289	1720	3430	415	50,0	10,9
1000/1000	1,19E-05	1,14E-08	8,59	75	63	199	1140	2270	315	37,7	11

Минеральный состав новообразованных фаз, %

	MnO ₂	FeO(OH)	Msc	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	SiO ₂	Eh	pH
1000/1	0,03	22,22	31,79	0,81	3,6	41,55	0,793	7,598
1000/3,16	0,03	22,25	31,88	2,56	1,87	41,41	0,793	7,598
1000/10	0,03	23	33,12	4,61	0	39,23	0,793	7,598
1000/31,6	0,05	27,22	39,77	5,48	0	27,48	0,793	7,598
1000/100	0,13	36,56	55,71	7,43	0	0,17	0,793	7,598
1000/316	0,27	34,43	57,98	7,16	0	0,16	0,793	7,599
1000/1000	0,48	31,13	61,61	6,76	0	0,02	0,794	7,59

Методом ФХМ на основе полученных натуральных данных установлены формы миграции K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Si, P в речной и морской воде, изучено их поведение в зоне смешения вод в системе «р. Умба — Белое море». Показана более высокая степень закомплексованности морских вод по сравнению с речными, отмечено формирование кислотно-основного геохимического барьера и его влияние на поведение элементов, наиболее ярко выраженное в отношении миграции Fe, Mn, Si и P. При смешении вод образуется осадочный материал с доминированием в его составе гетита, гидромусковита и гидроксилapatита. В узком диапазоне кислотности возможно формирование твердой фазы гиббсита при росте солености, переходящей в растворенное состояние. В качестве возможной причины неконсервативного поведения биогенных элементов (кремния и фосфора) предположено выпадение гидроксимусковита и гидроксилapatита на ранних стадиях смешения вод. Полученные результаты согласуются с результатами натуральных исследований минерального состава взвесей и донных отложений, проводимых в Кандалакшском заливе. Подтверждена эффективность использования ПК «Селектор» для изучения процессов маргинальных фильтров малых рек.

Выводы

Впервые выполнены полные гидрохимические анализы Кольского и Кандалакшского заливов. Сопоставление характеристики вод Кандалакшского залива с водами океана показывает, что содержание элементов Ni, Cu, Zn на несколько порядков выше в водах Кандалакшского залива.

Определены перспективные опорные точки для закладки мониторинговых точек (площадок). Проведенные гидрохимические анализы Кандалакшского залива показывают, что среди гидрохимических показателей явно существуют такие величины, которые демонстрируют значимое варьирование в масштабах единиц километров и что для эффективного гидрохимического мониторинга необходима достаточно плотная сеть станций, разнесенных на расстояния в несколько километров. Крупные острова Северного и Лувеньгского архипелагов, а также устья крупных рек видятся как наиболее перспективные опорные точки для закладки мониторинговых точек.

С помощью ФХМ проведены исследования, позволившие установить особенности взаимодействия нефти с морскими и пресными водами на объектах Мурманской области и Дальнего Востока. Результаты моделирования подтвердили закономерности, установленные на объектах Мурманской области, но были выявлены и некоторые различия, связанные с условиями формирования химического состава дальневосточных вод. Разработанные модели могут быть использованы для прогноза последствий разлива нефти в морских и речных водах Дальнего Востока.

Полученные нами результаты ФХМ говорят в пользу предположения, высказанного в работе (Розанов, Волков, 2009). Авторы считают, что в формировании железомарганцевых конкреций в донных отложениях Кандалакшского залива участвуют железо и марганец, аккумулярованные из морской воды, а не из осадков, образующихся из материала питающей провинции, сложенной кислыми породами. Результаты моделирования концентрации взвеси сопоставимы с натурными данными (рис. 2.19, табл. 2.23).

Глава 3. ФОРМЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

В настоящее время известен ряд заболеваний, связанных с элементным обменом. Одним из основных источников макро- и микроэлементов для человека является вода. Может ли минеральный состав питьевых вод существенно повлиять на гомеостазис организма и, таким образом, отразится на развитии заболеваний? Актуальность подобных исследований заключается в том, что они могут выявить новые модифицируемые факторы риска заболеваний и открыть дополнительные подходы к профилактике и лечению.

Исследование причин заболевания костей и особенностей образования и роста входящих в состав кристаллических фаз образующихся в организме человека конкрементов является предметом изучения многих научных центров (Голованова, 2009). Полагают, что такого рода заболевания определяются экологическим фактором и зависят от состояния окружающей среды конкретного региона (Голованова, Цапаев, 2012; Зузук, 2002). Среди городов и районов Мурманской области по заболеваниям костно-мышечной системы и мочекаменной болезни выделяются города Кировск, Апатиты и Ловозерский район, население которых используют воду, формирующуюся в пределах гигантских щелочных массивов — Хибин и Ловозера, содержащих оксиды стронция, редких земель, тория и бария. Объективной оценкой состояния окружающей среды являются показатели здоровья населения. С помощью ФХМ (ПК «Селектор») исследовалась система «раствор — кристаллическое вещество» с учетом условий окружающей среды и физиологических показателей организма человека. В качестве раствора использовали природные и питьевые воды, желудочный сок, смесь питьевых вод и желудочного сока, кристаллическое вещество — состав новообразованных фаз, равновесных с раствором. Такой подход без упрощения системы позволил исследовать химические формы миграции элементов в системе «природные воды — желудочный сок» в условиях пониженной и повышенной кислотности, определить условия выпадения минеральных фаз, которые могут быть транспортированы из желудка в другие органы и ткани; выявить форму миграции урана, заменяющую кальций в костной ткани. Показано, что формы миграции канцерогенных или токсичных элементов (Ni^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}) остаются токсичными при температурах и параметрах желудка. Результаты подтверждены независимыми исследователями, применявшими методы рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии при исследовании состава камней жителей различных регионов. Таким образом, применяемый подход открывает новые перспективы в экологических и медико-экологических исследованиях.

3.1. Постановка задачи исследования

Связь фундаментальной науки немедицинского профиля с медициной осуществлялась издавна. Сейчас наращивание усилий в этом направлении особенно актуально. Это продиктовано увеличением и расширением техногенных воздействий на окружающую среду и человека за счет более интенсивной эксплуатации глубинных недр (Агаджанян и др., 2006а, 2006б, 2008).

В последние годы лабораторными исследованиями показано образование неорганических минеральных конкрементов в биологических средах (Россева и др., 2006, 2009; Izatulina et al., 2018). Позиционирование человеческого организма по отношению к внешней среде как к открытой системе, к которой применимы законы физической химии (Кравченко, 1998), позволяет привлечь в его изучение аппарат химической термодинамики.

Все функции организма человека (метаболические процессы, выработка энергии, функционирование органов и систем) зависят от количественного и качественного содержания в нем минеральных веществ, которые в большей степени поступают через пищеварительную систему (Терещенко и др., 2017). Наблюдается устойчивая тенденция роста заболеваемости желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) по России (рис. 3.1).

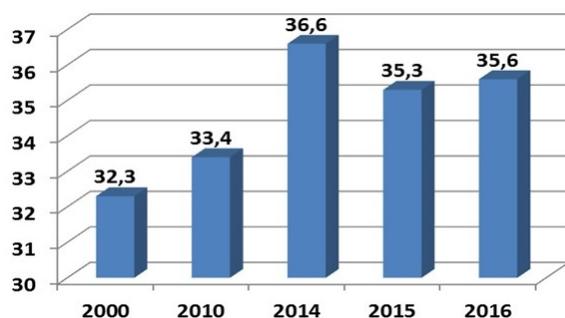


Рис. 3.1. Болезни органов пищеварения по России (на 1 тыс. человек населения), 2000–2016 гг.

Средние уровни заболеваемости взрослого населения по расстройствам питания и нарушениям обмена веществ (в классе болезней органов пищеварения — язва желудка и двенадцатиперстной кишки) в Мурманской области, по данным мониторинга в рамках Федерального информационного фонда, превышают среднероссийские уровни. В целом показатели заболеваемости детского населения выше среднероссийского уровня на 30–40 % на протяжении многих лет (по данным Министерства природных ресурсов и экологии Мурманской области — <http://mpr.gov-murman.ru>). В свою очередь, нарушения обмена веществ влечет за собой и другие нарушения и заболевания. Наибольшее превышение среднероссийского уровня по заболеваемости взрослого населения отмечается в Апатитско-Кировском районе и в г. Апатиты, где эти показатели превышают общероссийские более чем в два раза (рис. 3.2).

Среди факторов, негативно влияющих на здоровье населения Мурманской области, имеющей развитую металлургическую и горноперерабатывающую промышленность, ведущим является загрязнение водных объектов — источников питьевого водоснабжения. Токсическое воздействие элементов на организм человека обусловлено их химической природой, количеством и составом соединений, а также индивидуальными особенностями организма (Моисеенко и др., 2010), поэтому важной задачей является изучение форм миграции элементов в водной среде, поскольку именно

они влияют на проникающую способность загрязнителей и их токсичность для живых организмов (Driscoll, 1985; Линник, Жежеря, 2013)

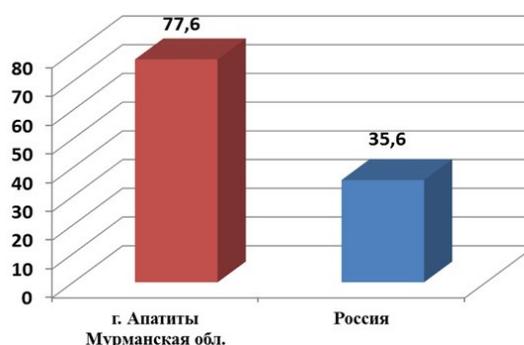


Рис. 3.2. Болезни органов пищеварения по г. Апатиты и общероссийские показатели (на 1 тыс. человек населения) за 2016 г.

К наиболее жизненно необходимым элементам относятся катионы: кальций (Ca^{2+}), натрий (Na^+), калий (K^+), магний (Mg^{2+}), марганец (Mn^{2+}), цинк (Zn^{2+}), железо (Fe^{2+}), медь (Cu^{2+}), кобальт (Co^{2+}), а также анионы в виде элементов и сложных анионных группировок: хлорид (Cl^-), йодид (I^-), фосфат (PO_4^{3-}), сульфат (SO_4^{2-}), молибдат (MoO_4^{2-}) и селенит (SeO_3^{2-}) (Скальный, 2004).

Целью проведенного исследования является изучение количественного и качественного составов системы «раствор — желудочный сок» при физиологических показателях организма человека с помощью ФХМ (ПК «Селектор»). Приступая к изучению данного вопроса, мы в рамках данной работы ограничились только неорганическими процессами, происходящими в желудке. В задачи входило: разработать модель желудочного сока; изучить влияние концентрации HCl на изменение параметров желудка (E_h , pH); исследовать систему «минеральные воды — желудочный сок» в условиях повышенной и пониженной кислотности.

3.2. Объекты и методы исследований

В работе использованы опубликованные источники: скважина 1 — марциальные воды (Бородулина, Мазухина, 2008), родник 1 — отбор проб проводился в рамках выполнения задач по гранту РФФИ17-45-510640р_a (Мазухина и др., 2018).

При исследовании элементного состава вод использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья ФИЦ КНЦ РАН был разработан метод одновременного определения следов элементов в водах. Измерения проводились с использованием квадрупольной системы ИСП МС, снабженной динамической реакционной ячейкой (ELAN 9000 DRC-e, PerkinElmer). Контрольные образцы (CRM-TMDW-A, CWW-TM-A, CRM-SOIL-A) использовали для проверки правильности измерений. Основным методом исследования являлся метод физико-химического (термодинамического) моделирования,

который позволил произвести расчёты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохимических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь и твердые вещества. С помощью ПК можно исследовать как многокомпонентные гетерогенные системы, так и мегасистемы, состоящие из взаимодействующих систем (резервуаров), связанных между собой и окружающей средой потоками вещества и энергии. В настоящей работе ПК используется для моделирования в системе «водный раствор — неорганическое вещество». Предварительно базовая физико-химическая модель была разработана для исследования процессов формирования природных и антропогенно измененных вод и определения форм миграции элементов (глава 1). В эту модель, как и описано выше, были включены 34 независимых компонента и 996 взаимозависимых компонентов, в том числе 369 в водном растворе, 76 в газовой фазе, 111 жидких углеводородов и твердых фаз, 440 органических и минеральных веществ. Набор твердых фаз мультисистемы был сформирован с учетом минерального состава геологических пород Балтийского щита, так как воды исследуемого региона образованы на этом щите с сохранением геологической информации. Используемая модель показала свою эффективность на многих объектах в предыдущих исследованиях (Mazukhina et al., 2012; Калининков и др., 2013, 2014).

При термодинамическом моделировании природных систем предполагается, что рассматриваемые процессы успевают достигнуть равновесного состояния быстрее, чем произойдет изменение внешних параметров состояния и баланса масс. Для каждого объекта моделирования требуется подтверждение этого условия либо разбиение задачи на серию подзадач для постоянных значений внешних параметров и баланса масс. В реальной системе «водный раствор — твердый осадок» баланс масс реагирующих компонентов зависит от скорости химических реакций, протекающих в системе. Для моделируемой системы характерны четыре типа химических реакций: 1) растворение — осаждение твердого вещества в водном растворе; 2) электролитическая диссоциация — ассоциация растворенных в водной фазе частиц; 3) окисление — восстановление компонентов переменной валентности водного раствора; 4) сорбция — десорбция (ионный обмен) компонентов между твердой (газовой) и водной фазами.

Скорости реакций электролитической ассоциации — диссоциации в водном растворе в природных процессах можно принять практически мгновенными. Скорости реакций окисления — восстановления (без участия O_2 или H_2O и сорбции — десорбции (ионного обмена) также достаточно высоки. Редокс-реакции деструкции ОВ или реакции в сопряженных парах, в которых участвуют O_2 или H_2O (например, $SO_4^{2-} \leftrightarrow S^{2-}$), происходят более медленно (период полуреакции составляет сутки — годы). Медленными в системах «водный раствор — твердый осадок» являются реакции растворения большинства веществ (Рыженко и др., 2003).

В настоящей работе программный комплекс был использован для моделирования в системах «жидкая фаза — минеральная твердая фаза», «жидкая фаза — газовая фаза». Приступая к исследованию процессов, происходящих в желудке, из литературных источников была получена информация о химическом составе желудочного сока, объеме желудка и температуре. Согласно литературным

данным, основными химическими компонентами желудочного сока являются: вода (995 г/л), хлориды (5–6 г/л), сульфаты (10 мг/л), фосфаты (10–60 мг/л), гидрокарбонаты натрия, калия, кальция, магния (0–1,2 г/л) и аммиак (20–80 мг/л). Общая концентрация натрия составляет 50 мг-экв/л, калия — 15 мг-экв/л, кальция — 5 мг/л (Бочков и др., 1999; Бородулин, Тополянский, 2007).

За сутки в желудке взрослого человека вырабатывается около 2 л желудочного сока. Базальная (т. е. в состоянии покоя, не стимулированная пищей, химическим стимуляторами и т. п.) секреция у мужчин составляет: желудочного сока — 80–100 мл/ч; соляной кислоты — 2,5–5,0 ммоль/ч и пепсина — 20–35 мг/ч. Секреция у женщин на 25–30 % меньше. Максимальная продукция соляной кислоты у мужчин может достигать 22–29 ммоль/ч, у женщин — 16–21 ммоль/ч (Ройтберг, Струтынский, 2007; Сапин, Билич, 2008; Feher, 2012; Привес и др., 2004; Blanco, Blanco, 2017).

3.3. Параметры желудка: состояние вопроса

Желудок. Объем стандартного пустого желудка составляет около 500 мл. После принятия пищи он может растягиваться до одного литра, в некоторых случаях может увеличиться и до четырёх. В желудке всасываются углеводы, этанол, вода и некоторые растворы солей (меди, молибдена, фториды, йодиды). Человеческий желудок выделяет до 2 л желудочного сока в день. Содержимое желудка может находиться в нем от 20 мин (фруктовые соки, овощные соки и бульоны) до 6 ч (свинина) (Сапин, Билич, 2008; Blanco, Blanco, 2017). Время пребывания содержимого (перевариваемой пищи) в желудке в норме около 1 ч (<http://www.gastroscan.ru/handbook/117/633>).

Желудочный сок. Основными компонентами желудочного сока являются: соляная кислота, секретируемая обкладочными (париетальными) клетками, протеолитические (продуцируемые главными клетками) и непротеолитические ферменты, слизь и бикарбонаты (секретируемые добавочными клетками), внутренний фактор Кастла (продукция обкладочных клеток).

Желудочный сок ребенка грудного возраста содержит те же составные части, что и желудочный сок взрослого (сычужный фермент, соляную кислоту, пепсин, липазу), но содержание их понижено, особенно у новорожденных, и возрастает постепенно. Пепсин расщепляет белки на альбумины и пептоны, липаза расщепляет нейтральные жиры на жирные кислоты и глицерин, сычужный фермент (самый активный из ферментов у детей грудного возраста) створаживает молоко (Боконбаева и др., 2008).

Кислотность желудка. Наличие кислоты в желудочном соке оставалось научным спором на протяжении веков, и в 1826 г. Уильям Бомон подтвердил этот факт. На данный момент установлено, что скорость секреции желудочной кислоты не является постоянной, это регулируемый процесс, который контролируется потреблением пищи, эмоциями и другими факторами. И. П. Павлов и его ученики показали, что запах, вид и вкус пищи стимулируют секрецию кислоты в желудке, и установили, что центральная нервная система играет важную роль на начальной стадии секреции кислоты (Schmidt, Wojko, 1999).

Главный вклад в общую кислотность желудочного сока вносит соляная кислота, продуцируемая обкладочными (париетальными) клетками фундальных желёз желудка, располагающихся в основном в области дна и тела желудка.

Концентрация секретированной обкладочными клетками соляной кислоты одинакова и равна 160 ммоль/л, но кислотность выделяющегося желудочного сока варьируется за счет изменения числа функционирующих обкладочных клеток и нейтрализации соляной кислоты щелочными компонентами желудочного сока.

Нормальная кислотность в просвете тела желудка натошак соответствует 1,5–2,0 рН, кислотность на поверхности эпителиального слоя, обращенного в просвет желудка, равна 1,5–2,0 рН, кислотность в глубине эпителиального слоя желудка около 7,0 рН, нормальная кислотность в антруме желудка составляет 1,3–7,4 рН (<http://www.gastroscan.ru.handbook>, 117; Сторонова, Трухманов, 2012).

Кислотность желудка у условно здоровых людей (не имеющих каких-либо субъективных ощущений в гастроэнтерологическом отношении) в течение суток циклически меняется: суточные колебания кислотности больше в антральном отделе, чем в теле желудка. Основная причина таких изменений кислотности — большая продолжительность ночных дуоденогастральных рефлюксов (ДГР) по сравнению с дневными, которые забрасывают дуоденальное содержимое в желудок и тем самым уменьшают кислотность в просвете, увеличивая рН (Колесникова, 2009).

С учетом анализа имеющейся информации были приняты следующие положения: химический состав желудка содержит, мг: Са — 5,03, Na — 1160, К — 590, Р — 3,18, HCl — 5000, H₂CO₃ — 1200, SO₄²⁻ — 10, NH₄OH — 80. Содержание воды — 993 г, средняя температура органа +38 °С, давление 1 бар.

3.4. Формы миграции элементов в природных источниках

Не существует биологического процесса, который в той или иной мере не связан с водой. По данным (Blanco, Blanco, 2017), вода составляет значительную часть общей массы тела — 65 % от веса взрослого человека, она находится во внутриклеточном и внеклеточном пространствах. Ежедневное потребление воды человеком составляет приблизительно 2500 мл/день: 1400 мл представлены напитками, 800 мл поступает из твердых продуктов и 300 мл образуется в результате реакций метаболизма. Ежедневное выведение воды может достигать 1500 мл, выделенных с мочой, 150 мл — с фекалиями, 850 мл выводится через кожу и легкие.

Для оценки физиологического действия минерального состава воды следует отметить роль и значение ионного состава — анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов) и катионов (натрия, кальция, магния и калия). Известно, что гидрокарбонаты тормозят кислотообразование в желудке (первая фаза действия лечебных минеральных вод). Вступая в реакцию с желудочным соком, они образуют двуокись углерода (вторая фаза действия), несколько стимулируя желудочную секрецию. Нейтрализация кислого секрета желудка обуславливает скорое опорожнение желудка и уменьшение секреции гастрина, поэтому применение гидрокарбонатных вод рекомендуется при повышенном уровне кислотообразования, при наличии спазма, явлений ацидоза. Показаны данные минеральные воды и при сахарном диабете, поскольку они улучшают углеводный обмен и нормализуют кислотно-щелочное равновесие в организме. Благоприятное действие указанных вод на нуклеиновый обмен позволяет рекомендовать их при мочекаменной болезни. При питьевом лечении ион хлора стимулирует секреторную и моторную функцию желудка, желчеотделение и

панкреатическую секрецию, улучшает функцию почек. Хлоридные воды показаны при хронических гастритах с секреторной недостаточностью, при ряде других заболеваний пищеварительного аппарата (колиты, энтероколиты, холециститы, гепатиты и др.). Сульфаты в минеральных водах встречаются в виде сульфатов кальция, натрия, магния. Сульфатные минеральные воды оказывают благоприятное влияние на функциональное состояние печени прежде всего за счет восстановления функции гепатоцитов, они усиливают моторику желчного пузыря, улучшают обмен холестерина и белковый обмен, способствуют процессам всасывания в кишечнике, усиливают их перистальтику и секрецию, что обуславливает послабляющее действие. Натрий играет важную роль в регуляции водного обмена и осмотического давления в тканях, оказывает стимулирующее действие на секреторную функцию желез пищеварительной системы, усиливает перистальтику кишечника и стимулирует желчеобразование и желчеотделение в пищеварительной системе. Ион калия активизирует ряд ферментов, усиливает тонус и моторную функцию желудка и кишечника, участвует в процессе синтеза гликогена в печени. Благоприятное действие магния на функциональное состояние гепатобилиарной системы связано с его желчегонным действием и способностью снижать уровень холестерина в крови и желчи. Растворы солей магния катализируют деятельность ряда ферментов пищеварительного тракта (трипсина) и снижают возбудимость центральной нервной системы, оказывая слабительный эффект. При заболеваниях пищеварительной системы показаны минеральные воды, содержащие кальций, лечебное действие которого во многом связано с антиспастическим эффектом. Играют определенную роль и вяжущие свойства кальция, его обезболивающее действие, поэтому, минеральные воды, содержащие кальций, активизируют ряд ферментов, снижают проницаемость клеточных мембран, препятствуют образованию экссудата и повышают диурез.

В лечебных водах, кроме основных ионов, содержатся различные микроэлементы, которые во многом и определяют специфические особенности действия минеральной воды (Дейнега и др., 2014). В табл. 3.1 представлены данные мониторинга и модели вод родника № 1 (Мазухина и др., 2018, глава 1), марциальных вод — скважина № 1 (Бородулина, Мазухина, 2008) и желудочного сока (Бочков и др., 1999; Бородулин, Тополянский, 2007).

Сравнение мониторинговых и модельных данных представленных систем указывает на различие значений pH, Eh и концентраций основных элементов. Следует обратить внимание на содержание и химические формы железа в роднике № 1 и в скважине марциальных вод. Концентрация железа в роднике № 1 достаточно низкая, и оно присутствует в гидратированной форме в степени окисления +3 (поскольку в системе есть кислород). В марциальных водах содержание железа на два порядка выше, и оно в основном мигрирует в двухвалентной форме, именно в той форме, которая усваивается организмом человека, что подтверждено предыдущими исследованиями (Скальный, 2004).

В таблице 3.2 представлены формы миграции алюминия в марциальных водах (скважина № 1) и в роднике № 1 (г. Апатиты). Анализ данных показывает, что в марциальных водах концентрации пяти химических форм алюминия находятся в пределах одного порядка, тогда как в водах родника № 1 наблюдается большой разброс концентраций для разных форм миграции и преобладает $Al(OH)_4^-$. Согласно данным (Линник, Жежеря, 2013), формы алюминия $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ считаются наиболее токсичными для человека.

Таблица 3.1

Модели вод родника № 1 и марциальных вод, скважина № 1

Параметр	Родник № 1		Марциальные воды		Желудочный сок	
	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.	А. Д.	Р. М.
pH	8,22	8,50	6,44	6,44	—	1,23
Eh, В		0,748		-0,103		0,092
Ca (мг/л)	34,3	32,4	24,6	24,41	5,03	5,03
Na	6,01	6,00	2,3	2,29	1160	1160
K	4,19	4,19	2,4	2,39	590	590
Mg	4,98	4,76	12,8	11,51	—	—
Fe	0,076	7,64E-02	13,0	13,0		
Fe ²⁺	—	9,05E-14	—	12,29	—	
Fe(OH) ₃	—	1,00E-02	—	1,23 E-04	—	
Fe(OH) ₄ ⁻	—	6,36E-03	—	8,14 E-07	—	
FeSO ₄	—	1,76E-13	—	1,92	—	
FeO ₂ ⁻	—	2,26E-03	—	2,86E-07	—	
HFeO ₂	—	1,01E-01	—	1,25E-03	—	
FeO ⁺	—	4,03E-03	—	4,37E-03	—	
P		5,50E-03	0,14	0,14	3,18	3,18
Cl ⁻	0,52	0,52	0,86	0,86	5000	4950
HCO ₃ ⁻	104,4	134,0	80,3	83,14		0,005
O ₂		3,23		—		—
CO ₂		1,03	70,3	67,86		353
H ₂ S						3,19
CH ₄						13,9
SO ₄ ²⁻				67,15		

Примечание. А. Д. — данные мониторинга; Р. М. — результаты моделирования.

Таблица 3.2

Формы миграции алюминия и состав новообразованных фаз

Марциальные воды ($T = +5,8$ °C; Eh = -0,102 В; pH = 6,44)								
Химическая форма	AlO ₂ ⁻	HAIO ₂	Al(OH) ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₃	Al(OH) ₄ ⁻	AlSO ₄ ⁺	Al ³⁺
C, мг/л	1,48 E-06	4,47 E-06	1,84 E-06	4,16 E-06	3,25 E-06	2,47 E-06	1,39E-08	1,47 E-07
Состав фаз, %	FeS ₂		Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH		SiO ₂		Msc	
	0,32		4,23		92,97		2,47	
Родник № 1, г. Апатиты ($T = +3$ °C; Eh = 0,767; pH = 8,15)								
Химическая форма	AlO ₂ ⁻	HAIO ₂	Al(OH) ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₃	Al(OH) ₄ ⁻	AlSO ₄ ⁺	Al ³⁺
C, мг/л	1,10E-05	7,72E-07	1,80E-10	1,70E-08	5,39E-07	1,88E-05	3,06E-15	3,45E-13
Состав фаз, %	MnO ₂	FeO(OH)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F		CaCO ₃	SiO ₂	Msc	SrCO ₃
	0,02	0,66	0,16		32,04	66,63	0,44	0,04

Примечание. Msc — мусковит — KAl₃Si₃O₁₀O₂H₂(H₂O)_{4,5}.

В таблице 3.3 представлены результаты моделирования взаимодействия 100 мл желудочного сока с марциальными водами при изменении объема воды от 10 до 1000 мл ($T = +38\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$).

Таблица 3.3

Результаты моделирования взаимодействия 100 мл желудочного сока и марциальных вод (от 10 до 1000 мл), мг/л

Объем воды, мл	Na ⁺	Al(OH) ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	FeCl ⁺	NH ₄ ⁺
10	1,03E+03	4,07E-07	1,27E-03	1,12	8,72E-02	7,31E+01
20	9,67E+02	9,16E-07	2,59E-03	1,88	1,39E-01	6,83E+01
30	8,66E+02	2,10E-06	5,12E-03	3,00	2,04E-01	6,11E+01
60	7,31E+02	4,80E-06	9,36E-03	4,52	2,70E-01	5,14E+01
100	5,72E+02	1,19E-05	1,68E-02	6,32	3,10E-01	4,01E+01
180	4,13E+02	2,73E-05	2,56E-02	6,98	2,58E-01	2,89E+01
320	2,77E+02	5,89E-05	3,28E-02	3,92	1,03E-01	1,92E+01
560	1,75E+02	1,28E-04	3,79E-02	1,54	2,71E-02	1,21E+01
1000	1,06E+02	3,04E-04	4,14E-02	0,246	2,77E-03	7,28E+00
Объем воды, мл	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	Cl ⁻	Eh	pH
10	5,20E+00	3,45E+02	1,40E+01	4,51E+03	0,0893	1,2803
20	6,56E+00	3,39E+02	1,42E+01	4,21E+03	0,0875	1,3078
30	8,62E+00	3,29E+02	1,44E+01	3,77E+03	0,0845	1,3543
60	1,15E+01	3,14E+02	1,47E+01	3,18E+03	0,0797	1,4273
100	1,49E+01	2,93E+02	1,51E+01	2,49E+03	0,0727	1,5352
180	1,70E+01	2,68E+02	1,56E+01	1,79E+03	0,0630	1,6852
320	1,44E+01	2,42E+02	1,61E+01	1,20E+03	0,0509	1,8750
560	1,22E+01	2,15E+02	9,25E+00	7,54E+02	0,0377	2,1121
1000	1,11E+01	1,93E+02	8,56E-01	4,54E+02	0,0264	2,4179
Объем воды, мл	Состав образованных новых фаз, моль					
	FeS ₂	SiO ₂				
180	5,96E-06	-		-	-	-
320	4,39E-05	-		-	-	-
560	1,12E-04	5,87E-09		-	-	-
1000	2,28E-04	2,16E-09		-	-	-

Анализ данных табл. 3.3 показывает, что концентрация Fe²⁺ в системе возрастает при введении до 180 мл марциальной воды, после чего происходит образование новой фазы FeS₂ и доля Fe²⁺ в растворе снижается, что сопровождается изменением значений Eh и pH. Железо относится к группе микроэлементов, необходимых для нормального функционирования организма человека — входит в состав гемоглобина и дыхательных ферментов (цитохромов), осуществляет перенос кислорода и участвует в окислительных процессах. При недостатке железа развивается анемия, поражение кожи и ее производных — волос и ногтей (Gasche, 2013).

Следует обратить внимание на изменение химических форм алюминия в системе «желудочный сок — марциальные воды», среди которых преобладает ион Al³⁺, и его доля возрастает при увеличении объема добавленной воды.

Известно, что алюминий стимулирует рост костной ткани, а также развитие эпителия и соединительных тканей. Данный металл имеет непосредственное отношение к восстановительным и регенерационным процессам, под его влиянием возрастает активность пищеварительных желез и ферментов. В разных видах клеток содержится разное количество этого элемента, все зависит от места проживания, но совершенно точно, что клетки печени, мозга и костей накапливают его быстрее всех остальных (Тутельян и др., 2001). Алюминий вызывает в качестве негативного побочного эффекта торможение желудочной секреции, снижая кислотность. По данным (Vignal et al., 2016), накопление алюминия происходит в слизистой оболочке кишечника, влияет на регуляцию проницаемости, микрофлору и иммунную функцию кишечника, что иногда может быть причиной запора и не может не вызывать беспокойств. В итоге полученные данные свидетельствуют, что прием минеральной воды в небольшом объеме обеспечивает организм необходимыми элементами в наиболее благоприятной для него форме.

В таблице 3.4 представлены результаты моделирования взаимодействия 100 мл желудочного сока и вод родника № 1 при изменении объема воды в системе от 10 до 1000 мл.

Таблица 3.4

Результаты моделирования взаимодействия 100 мл желудочного сока и вод родника № 1 (при $T = +38\text{ }^{\circ}\text{C}$), мг/л

Объем воды, мл	Na ⁺	Al(OH) ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	FeCl ⁺	Sr ²⁺
10	1,03E+03	1,40E-07	4,64E-04	4,65E-03	3,45E-04	1,51E-02
20	9,67E+02	2,31E-07	7,02E-04	7,81E-03	5,50E-04	2,61E-02
30	8,67E+02	4,86E-07	1,26E-03	1,33E-02	8,74E-04	4,27E-02
60	7,32E+02	9,92E-07	2,07E-03	2,07E-02	1,19E-03	6,48E-02
100	5,74E+02	1,94E-06	2,94E-03	3,17E-02	1,52E-03	9,11E-02
180	4,16E+02	5,07E-06	4,99E-03	4,34E-02	1,62E-03	1,18E-01
320	2,80E+02	1,28E-05	7,49E-03	5,43E-02	1,45E-03	1,41E-01
560	1,78E+02	3,06E-05	9,58E-03	6,19E-02	1,12E-03	1,58E-01
1000	1,10E+02	7,70E-05	1,13E-02	6,78E-02	7,83E-04	1,70E-01
Объем воды, мл	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	Cl ⁻	Eh	pH
10	2,99E+00	2,55E+02	1,16E+01	4,51E+03	0,090	1,25
20	2,95E+00	2,45E+02	1,10E+01	4,21E+03	0,089	1,28
30	2,88E+00	2,29E+02	1,01E+01	3,77E+03	0,086	1,33
60	2,79E+00	2,08E+02	8,70E+00	3,18E+03	0,082	1,40
100	2,69E+00	1,82E+02	6,95E+00	2,49E+03	0,076	1,50
180	2,58E+00	1,55E+02	5,04E+00	1,79E+03	0,067	1,65
320	2,49E+00	1,31E+02	3,28E+00	1,20E+03	0,056	1,84
560	2,42E+00	1,13E+02	1,88E+00	7,54E+02	0,044	2,07
1000	2,37E+00	1,00E+02	9,03E-01	4,54E+02	0,027	2,37

Анализ данных табл. 3.4 позволяет отметить, что в системе «желудочный сок — родниковая вода» железо присутствует преимущественно в форме Fe^{2+} , а алюминий — в форме Al^{3+} , твердая фаза отсутствует, концентрация H_2S ниже, а значения pH и Eh близки значениям при взаимодействии желудочного сока с марциальными водами (табл. 3.3).

3.4.1. Уран, формы миграции

В микроколичествах уран содержится во всех растительных и животных организмах, биологическое значение урана как микроэлемента остается неясным. В теле человека содержится 100–125 мкг урана, из которых 70 мкг депонировано в скелете. Эти величины могут широко варьироваться в зависимости от содержания урана в пище, воде и окружающей среде (ВОЗ, www.who.int/ionizing_radiation/pub_meet/.../DU_Eng.pdf). По данным ВОЗ, вклад питьевой воды в суммарное поступление урана человеку незначителен, суточное поступление с пищей оценивается в $1,9 \cdot 10^{-6}$ г, с воздухом — $7 \cdot 10^{-9}$ г, по данным ВОЗ — от 1 до 4 мг/день (WHO, 2003). Выводится уран из организма с мочой и калом (<https://studopedia.info/2-28737>).

В таблице 3.5 представлены формы миграции урана в природных водах родника № 1.

Таблица 3.5

Формы миграции урана в природных водах родника № 1
($T = +3$ °C; Eh = 0,747 В; pH = 8,50), мг/л

H_2UO_4^-	UO_2^{2+}	UO_2OH^+	UO_3	UO_4^{2-}
3,14E-04	1,63E-09	7,84E-07	1,52E-03	1,60E-10

Как указано (Перельман, 1989, с. 441), в водах биосферы, в окислительной среде, уран мигрирует, как кальций, магний и другие двухвалентные металлы.

Явление, которое ныне именуется геохимическим барьером, ранее привлекало внимание исследователей при изучении условий образования минералов и руд и рассматривалось изолированно как предмет разных наук — минералогии, литологии и т. д. Главная особенность барьера (фундаментального понятия в геохимии) — резкое изменение условий и концентрация элементов. Зона, где одна геохимическая обстановка сменяется другой. Между понятием «геохимический барьер» и «геохимическая обстановка» имеется глубокая связь: уменьшение пространства, занимаемого обстановкой, приводит к переходу количества в качество, превращению обстановки в барьер (и наоборот) (Перельман, 1989, с. 68).

Анализ значений Eh и pH среды (табл. 3.4) позволяет констатировать радикальное изменение обстановки: по мере поступления воды в желудок уменьшаются значения Eh, что сказывается на поведении поливалентных элементов, в том числе урана, который считается ядовитым (Перельман, 1989, с. 440), происходит качественное и количественное изменение форм миграции урана — в системе начинают преобладать четырехвалентные комплексы UOH^{3+} (рис. 3.3, при объеме воды от 10 до 60 мл), резко, на 3–4 порядка, возрастает концентрация UO_2^{2+} . Концентрации четырех- и шестивалентных комплексов отличаются не более чем на порядок при взаимодействии от 10 до 100–180 мл

воды со 100 мл желудочного сока. При изменениях объема воды от 100 до 1000 мл значения Eh изменяются от 0,076 до 0,027, преобладающей формой становится UO_2 .

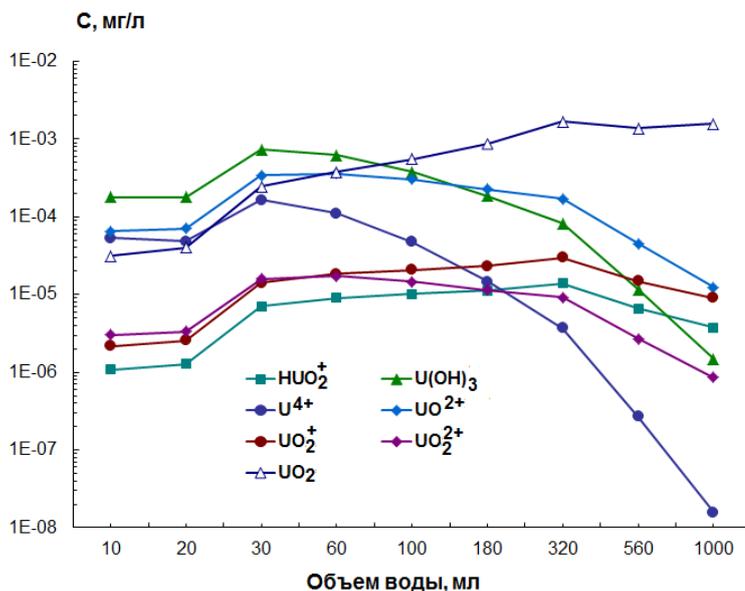


Рис. 3.3. Изменение форм миграции урана при взаимодействии 100 мл желудочного сока и вод родника № 1 при изменении объема воды в системе от 10 до 1000 мл

Способность урана к комплексообразованию имеет как положительный (в таком виде элемент быстрее выводится из организма), так и отрицательный (поскольку распределение его по организму ведет к концентрированию в критических органах, где возможно замещение, например в костях, фосфора и кальция) эффекты (Барановская и др., 2010). Так, например, уран в значительной степени связывается в организме с водородно-карбонатными комплексами (Штреффер, 1972).

Соединения урана всасываются в желудочно-кишечном тракте (около 1 %), в легких (до 50 %). Основными органами депонирования как растворимых, так и нерастворимых соединений урана являются селезенка, почки (Seldén et al., 2009), скелет, печень, легкие и бронхолегочные лимфатические узлы. На характер распределения оказывает влияние валентность урана. Шестивалентный уран накапливается в почках — до 20 %, в скелете — 10–30 % и в незначительном количестве откладывается в печени. Четырехвалентный уран накапливается в печени и селезенке до 50 %, в костях и почках — до 10–20 %. Такое распределение связывают с тем, что четырехвалентный уран легко присоединяется к белкам и не проникает через мембраны, шестивалентный уран такими свойствами не обладает. Содержание в органах и тканях человека и животных не превышает 10^{-7} г (<https://ueip.org/technology/dejstvie-urana>; Москалев, 1985, с. 98). В костной ткани уран откладывается на поверхности мельчайших кристаллов оксиапатита в результате ионного обмена двух ионов Ca^{2+} на один ион UO_2^{2+} . Каждый ион UO_2^{2+} прочно связывается с двумя соседними фосфатными группами на поверхности кристаллов, освобождая два иона Ca^{2+} . Формой соединения урана в костной ткани, по-видимому, является

стениит $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — один из самых распространенных минералов зоны окисления урановых месторождений. Уран не входит в кристаллическую структуру апатита, но адсорбируется на нем (Москалев, 1985, с. 98–99). Также отмечено, что у рыб содержание урана в костях в десятки раз выше, чем в мышцах (Москалев, 1985, с. 96).

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) увеличила норматив для урана в питьевой воде с 2 до 30 мкг/л, несмотря на заключение, что «получение ориентировочного значения для урана в питьевой воде является сложным». Так, в группе исследуемых «группа без эффекта» были отмечены повышенные диастолическое артериальное давление, систолическое артериальное давление и выделение глюкозы с мочой. Кроме того, действующее руководство 30 мкг/л не защищает детей, людей с предрасположенностью к гипертонии или остеопорозу, людей с хроническими заболеваниями почек и лиц с предыдущим длительным воздействием урана на организм (Frisbie et al., 2013).

3.4.2. Серебро, формы миграции

Серебро широко распространено как среди низших, так и среди высших животных. Его роль недостаточно изучена. Известно, что серебро может находиться в волосах, печени и во всех органах и тканях человека (Москалев, 1985, с. 34). На рис. 3.4 представлены формы миграции серебра при взаимодействии 100 мл желудочного сока и вод родника № 1 при изменении объема воды в системе от 10 до 1000 мл.

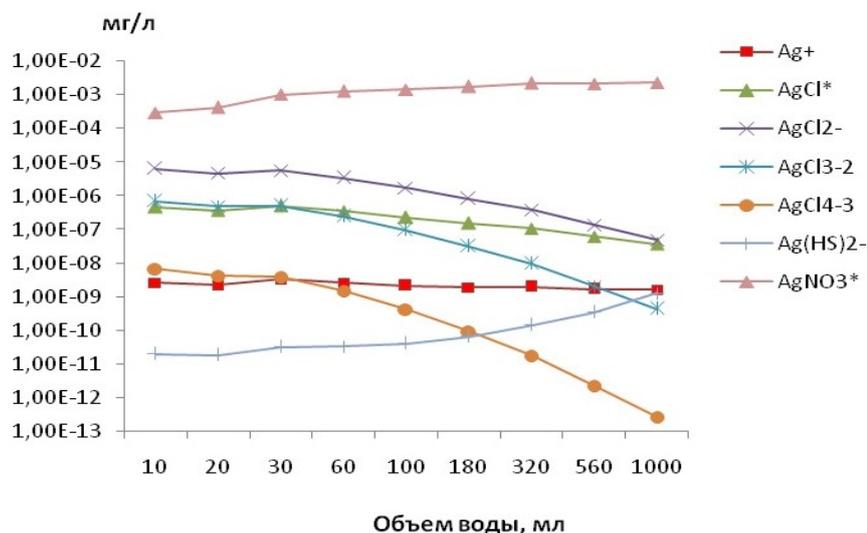


Рис. 3.4. Формы миграции серебра при взаимодействии 100 мл желудочного сока и вод родника № 1 при изменении объема воды в системе от 10 до 1000 мл

Результаты, представленные на рис. 3.4, показывают, что при параметрах желудка преобладающей формой миграции серебра является AgNO_3 , как и в природных водах. Концентрации остальных форм увеличены на несколько порядков по сравнению с природными водами.

3.4.3. Барий, ртуть, формы миграции

В таблицах 3.6 и 3.7 представлены формы миграции бария и ртути в природных водах и при поступлении в желудок. Анализ результатов свидетельствует, что в природных водах преобладает форма миграции HgO при крайне незначительном содержании HgCl₂, концентрация последней резко (на несколько порядков) возрастает при параметрах желудка, и HgO полностью исчезает. Относительно бария можно отметить неизменность его формы миграции Ba²⁺ и увеличение содержания BaCl⁺ на несколько порядков.

Таблица 3.6

Формы миграции бария и ртути (родник № 1, pH = 8,5)

Hg ²⁺	HgCl ⁺	HgCl ₂	HgCl ₃ ⁻	HgO	HgOH ⁺	Ba ²⁺	BaCO ₃ ⁰	BaCl ⁺	BaOH ⁺
9,01E-15	1,34E-11	5,80E-09	2,45E-13	1,88E-04	4,92E-10	1,80E-02	1,26E-04	7,22E-08	1,14E-08

Таблица 3.7

Изменение форм миграции бария и ртути в параметрах желудка, мг/л

Объем, мл	Hg ₂ ²⁺	HgCl ⁺	HgCl ₂	HgCl ₃ ⁻	HgCl ₄ ²⁻	Ba ²⁺	BaCl ⁺
10	1,10E-10	1,96E-10	6,85E-05	1,41E-05	1,29E-05	1,63E-03	5,06E-05
20	1,03E-10	1,67E-10	5,52E-05	1,06E-05	8,99E-06	2,69E-03	7,94E-05
30	1,38E-08	1,61E-09	4,85E-04	8,28E-05	6,17E-05	4,36E-03	1,20E-04
60	2,61E-08	1,62E-09	4,20E-04	6,03E-05	3,70E-05	6,48E-03	1,57E-04
100	4,43E-08	1,35E-09	2,84E-04	3,17E-05	1,47E-05	8,97E-03	1,80E-04
180	1,46E-07	1,34E-09	2,10E-04	1,69E-05	5,42E-06	1,15E-02	1,79E-04
320	4,81E-06	3,56E-09	3,88E-04	2,08E-05	4,29E-06	1,37E-02	1,53E-04
560	8,37E-06	1,87E-09	1,33E-04	4,46E-06	5,60E-07	1,53E-02	1,15E-04
1000	5,53E-05	1,64E-09	7,23E-05	1,46E-06	1,07E-07	1,64E-02	7,91E-05

Известно, что на породах, богатых барием, почвы неплодородны, травы ядовиты, домашние животные болеют. У высших животных и человека органы, накапливающие кальций, концентрируют и барий. Установлена высокая концентрация бария в пигментной оболочке глаза (Перельман, 1989, с. 424).

Барий является стабильным двухвалентным металлом и обладает высокой токсичностью при остром и хроническом воздействии. Барий присутствует во многих продуктах и участвует в ряде промышленных процессов. Он является физиологическим антагонистом калия. Механизм действия частично обусловлен блокированием К-каналов Na-K-насоса в клеточных мембранах, что увеличивает активный приток и ингибирует пассивный отток калия, что объясняет сердечную аритмию и мышечную слабость, которые обычно возникают при отравлении барием (Bhoelan et al., 2014).

Барий, самый тяжелый из устойчивых щелочноземельных металлов, принадлежащий к группе IIА периодической таблицы, существует в виде двухвалентных соединений, таких как барит (BaSO₄), витерит (BaCO₃) и хлорид бария (BaCl₂), в окружающей среде (Oskarsson et al., 2015). Барий не считается эссенциальным (существенным) элементом в питании человека (Kravchenko et al., 2014).

По оценкам токсикологов, абсорбция бария в желудочно-кишечном тракте у младенцев составляет 60 %, у детей в возрасте 1–15 лет — 30 %, у взрослых — 20 % (Agency..., 2007). После поглощения бария большая часть (≈ 90 %) откладывается в костях и соединительных тканях (Schroeder et al., 1972). Анализ мягких тканей

человека выявил присутствие бария в следующих тканях: надпочечниках, аорте, щитовидной железе, легких, мышцах, яичках, яичнике, матке и мочевом пузыре, что указывает на широкое распространение в мягких тканях (United..., 2005).

Ртуть считается сильным ядом (Перельман, 1989, с. 453), равно как и ее соединения.

3.5. Изменение значений pH и Eh желудка в зависимости от концентрации соляной кислоты

Далее нами было рассмотрено изменение параметров в системе «вода — желудочный сок» в зависимости от содержания HCl. На рис. 3.5 представлены изменения значений pH и Eh желудочного сока в зависимости от концентрации Cl⁻.

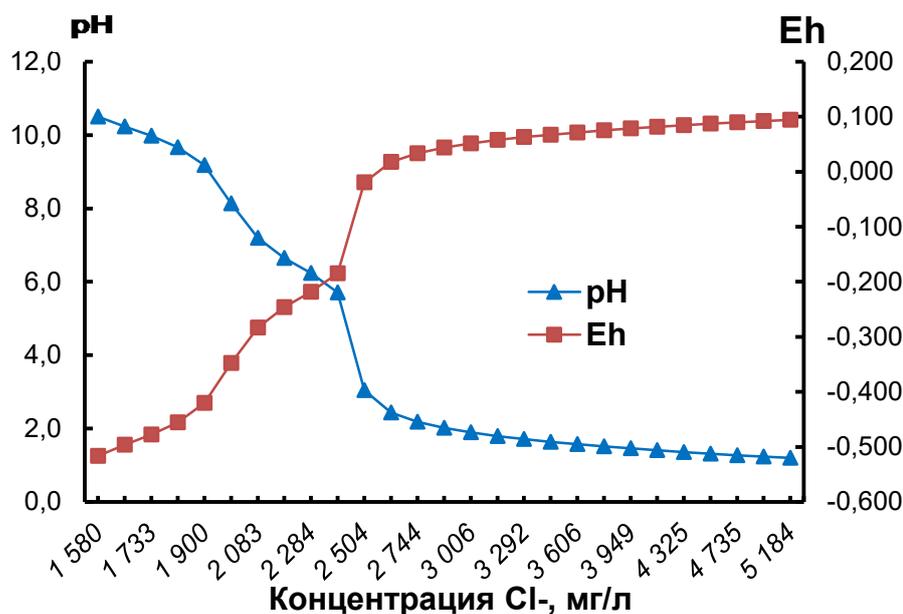


Рис. 3.5. Изменения значений pH и Eh желудочного сока в зависимости от концентрации Cl⁻

3.6. Исследование трансформации химического состава природных вод при изменяющихся параметрах желудка

Нами исследованы изменения химического состава питьевых вод, пользующихся популярностью у населения. Объектами исследования были родники, представленные в главе 1, и марциальные воды.

3.6.1. Изменение химического состава марциальных вод при параметрах желудка

На рисунке 3.6 представлены изменения параметров содержимого желудка при увеличении содержания марциальной воды в желудке от 10 до 1000 мл и начальных значениях pH = 2,02 и Eh = 0,0438 В, соответствующих нормальной кислотности желудка человека.

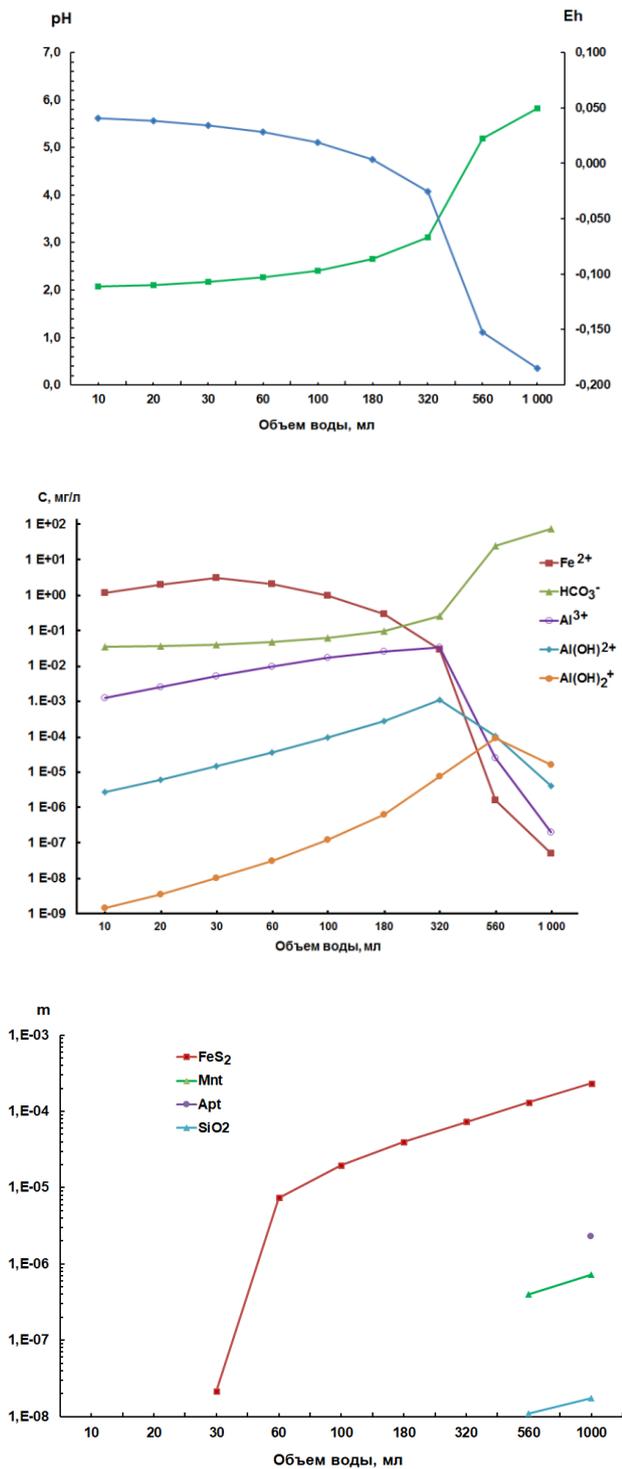


Рис. 3.6. Изменение параметров системы pH, Eh и концентраций химических форм железа и алюминия при изменении объема марциальной воды в системе (объем желудочного сока 100 мл, $T = +38\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$)

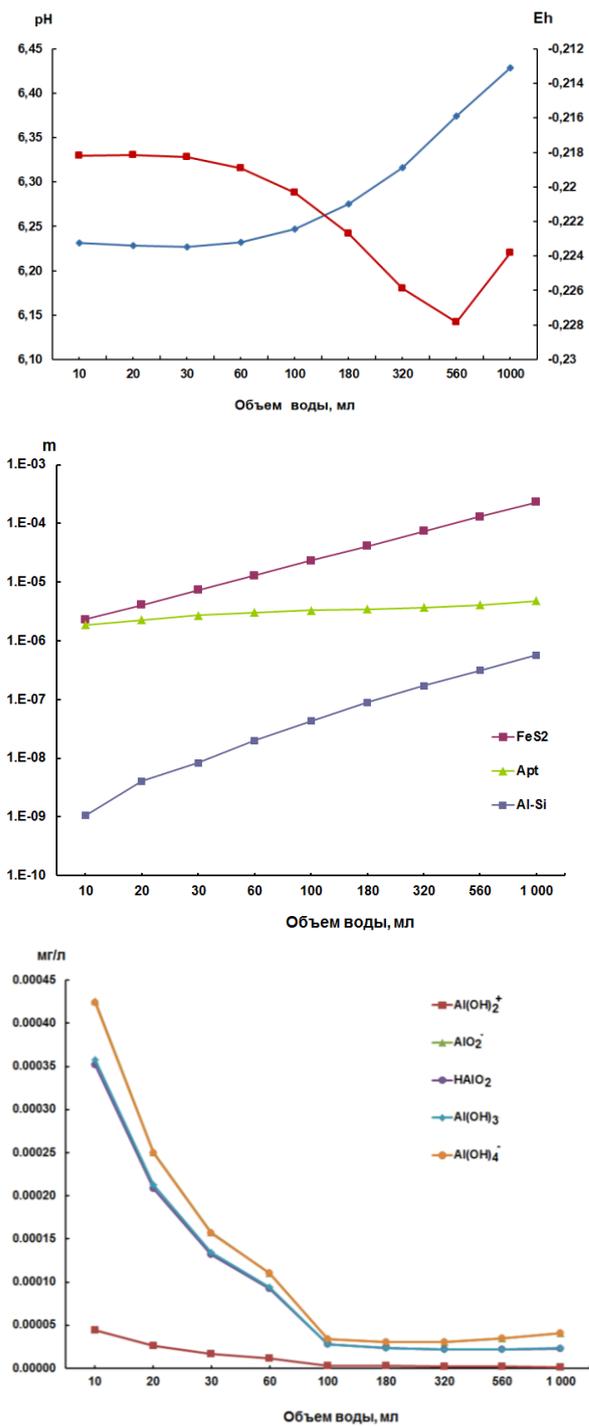


Рис. 3.7. Изменение параметров системы pH, Eh, концентраций различных форм алюминия в растворе и образование твердых фаз (FrS₂, Apt — апатит, Al-Si — смешаннослойные алюмосиликаты, моль) при изменении объёма родниковой воды в системе (объем желудочного сока 100 мл, T = +38 °C, P = 1 бар)

Анализ результатов показывает, что количество воды в желудке влияет на изменение параметров раствора (Eh, pH), концентрацию, химические формы элементов и возможности образования твердых фаз. При содержании в желудке 180 мл воды изменяются значения Eh и pH — наступает окислительно-восстановительный барьер. Снижение содержания железа в растворе объясняется возможностью образования твердой фазы FeS₂. Отмечается изменение химических форм алюминия Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺ и их концентраций. При содержании воды от 560 до 1000 мл может происходить образование монтмориллонита (Mnt), аморфного кремнезема (SiO₂) и апатита (Apt). Основная форма миграции фосфора в виде H₃PO₄ в диапазоне концентраций от 5 до 3,92 мг/л наблюдается при содержании воды в желудке от 10 до 30 мл. С увеличением объема воды в системе преобладающей формой становится анион H₂PO₄⁻, концентрация которого снижается от 4 до 0,65 мг/л при увеличении объема воды от 10 до 1000 мл. Концентрация моногидрофосфата HPO₄²⁻ изменяется от 4,81 · 10⁻⁵ до 3,51 · 10⁻² мг/л. Зафиксировано максимальное содержание фосфат-иона на уровне 1,95 · 10⁻⁸ мг/л только при 1000 мл воды. При этом в системе отмечается присутствие CO₂, H₂S и CH₄, показано изменение концентрации иона HCO₃⁻ (рис. 3.6).

На рисунке 3.7 представлены изменения параметров желудка при увеличении содержания родниковой воды в желудке (от 10 до 1000 мл) при начальных значениях pH = 6,24, Eh = 0,218 В.

Как показывают результаты, значения pH и Eh меняются незначительно, но при этом отмечается снижение концентраций форм алюминия Al(OH)²⁺, AlO₂⁻, HAlO₂⁺, Al(OH)₃, Al(OH)₄⁻ и образования новых твердых фаз, содержащих алюминий — смешаннослойных алюмосиликатов (сметитов, иллитов). Образование FeS₂ приводит к крайне низкому содержанию в растворе Fe²⁺ (1,0 · 10⁻⁷ мг/л). Образование апатита снижает концентрации других химических форм фосфора, так как концентрация H₂PO₄⁻ изменяется от 3,52 до 0,0256 мг/л при изменении объема воды от 10 до 1000 мл.

3.6.2. Изменение химического состава родниковых вод № 5 (г. Апатиты) при параметрах желудка

В рамках данного подраздела рассмотрим изменение форм миграции элементов природных вод (на примере марциальных вод и родника № 5, г. Апатиты) при значениях pH = 2,02 (Eh = 0,0438 В) и pH = 6,24 (Eh = 0,218 В), основываясь на результатах моделирования (рис. 3.5), показавших изменение параметров желудка в зависимости от концентрации HCl.

На рисунке 3.8 представлены изменения содержимого желудка при увеличении содержания родниковой воды в желудке от 10 до 1000 мл и начальных значениях pH = 2,02 и Eh = 0,0438 В.

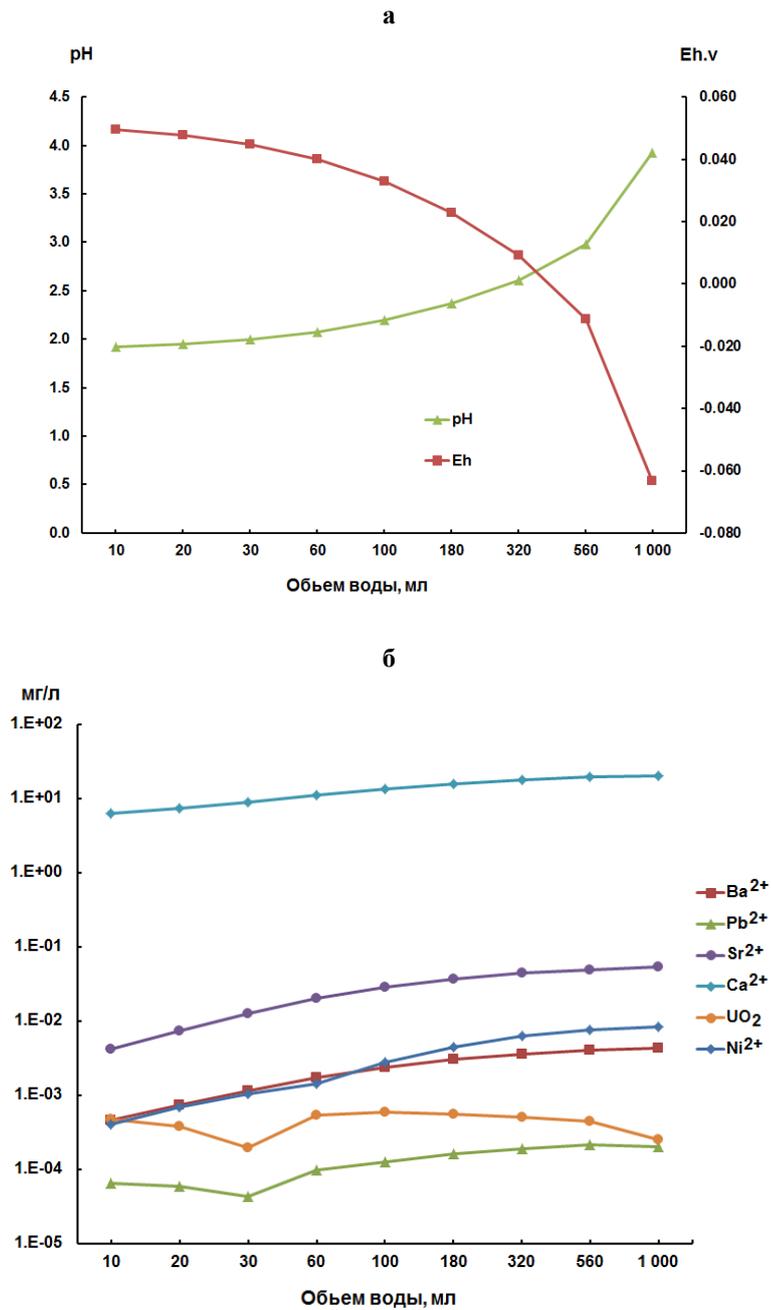


Рис. 3.8. а, б. Изменение параметров желудка (pH, Eh), концентраций различных форм металлов в растворе и образование твердых фаз (FrS₂, ZnS, SiO₂, CuFeS₂, m — моль) при изменении объёма родниковой воды в системе (объем желудочного сока 100 мл, T = +38 °C, P = 1 бар при начальных значениях pH = 2,02 и Eh = 0,0438 V)

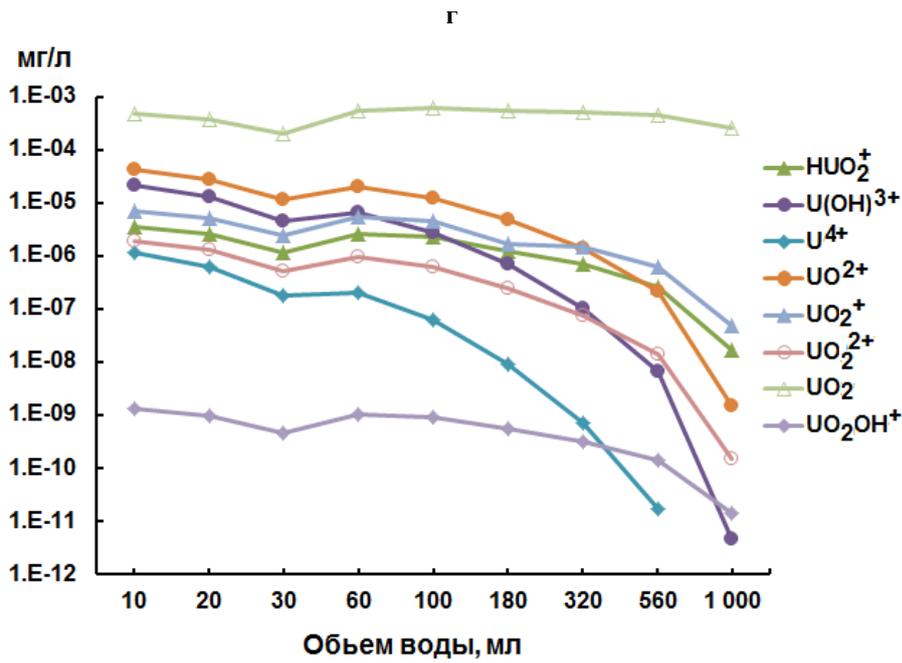
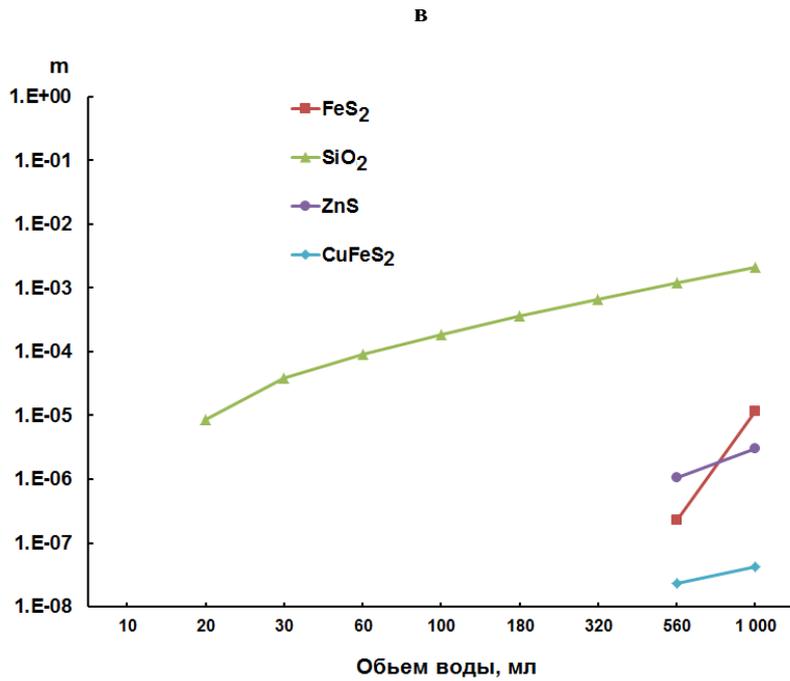


Рис. 3.8. в, г. Изменение параметров желудка (pH, Eh), концентраций различных форм металлов в растворе и образование твердых фаз (FrS₂, ZnS, SiO₂, CuFeS₂, m — моль) при изменении объёма родниковой воды в системе (объем желудочного сока 100 мл, T = +38 °C, P = 1 бар при начальных значениях pH = 2,02 и Eh = 0,0438 V)

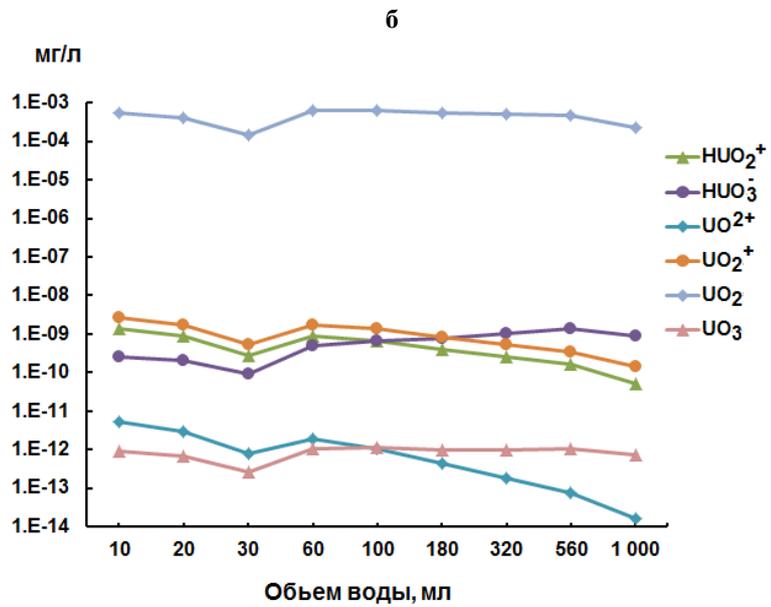
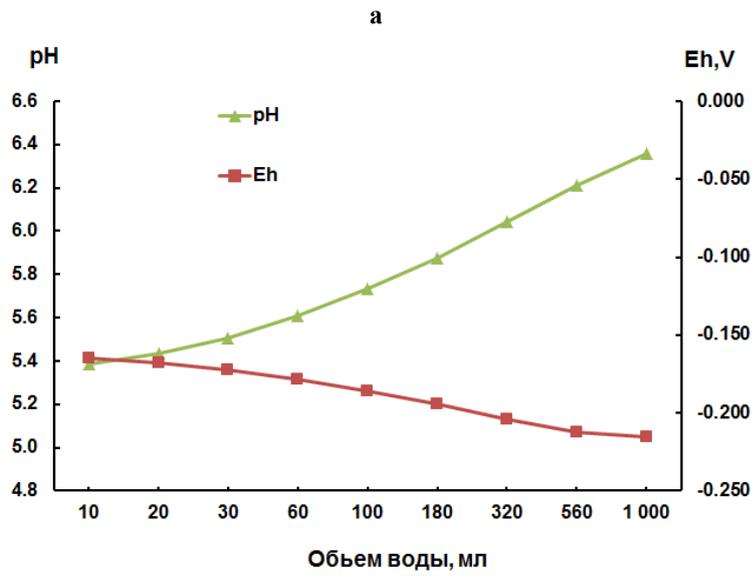


Рис. 3.9. а, б. Изменение параметров желудка (рН, Eh), концентраций различных форм миграции элементов в растворе и образование твердых фаз (m — моль) при изменении объема родниковой воды в системе (объем желудочного сока 100 мл, $T = +38\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар при начальных значениях $\text{pH} = 6,24$, $\text{Eh} = 0,218\text{ V}$)

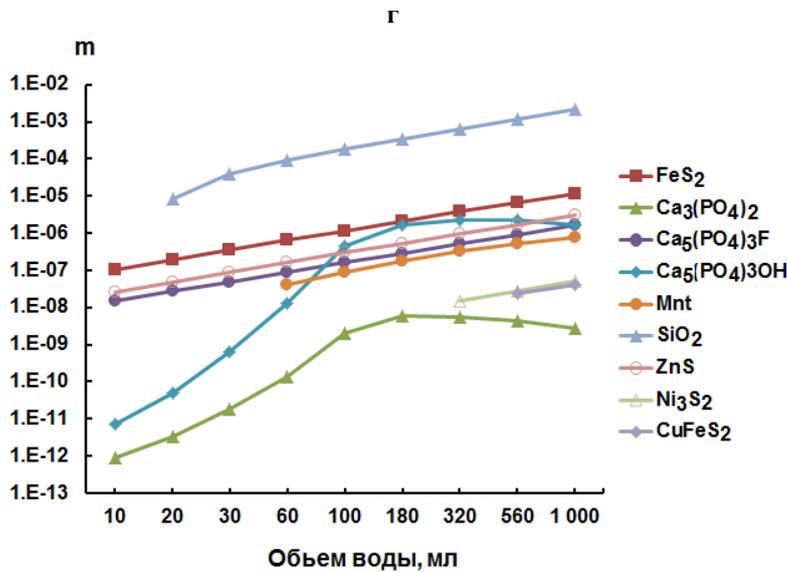
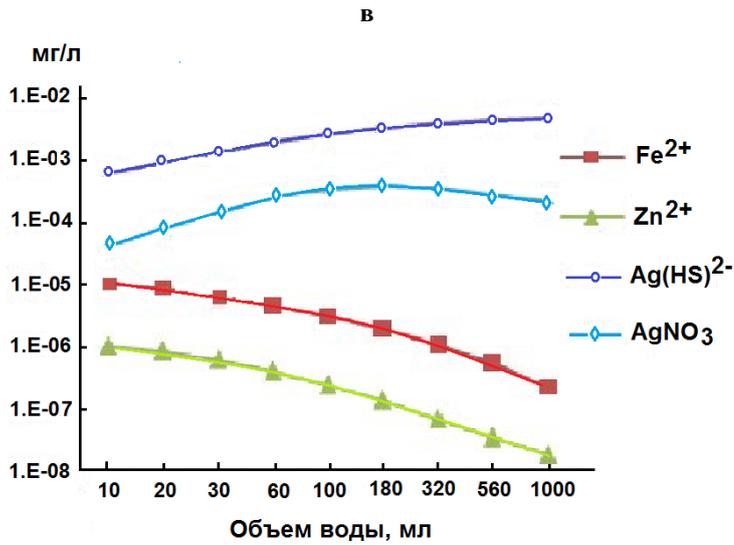


Рис. 3.9. в, г. Изменение параметров желудка (рН, Eh), концентраций различных форм миграции элементов в растворе и образование твердых фаз (m — моль) при изменении объёма родниковой воды в системе (объем желудочного сока 100 мл, $T = +38\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ бар при начальных значениях $\text{pH} = 6,24$, $\text{Eh} = 0,218\text{ V}$)

Анализ результатов (рис. 3.8) показывает, что с увеличением содержания воды в желудке в растворе увеличивается содержание Ca, Ni, Ba, Pb. Широким спектром представлены формы миграции урана с преобладанием UO_2 , отмечается рост значений рН, изменение условий на восстановительные при содержании воды более 320 мл, выпадение сульфидов.

На рисунке 3.9 представлены изменения содержимого желудка при увеличении содержания родниковой воды в желудке от 10 до 1000 мл и начальных значений $pH = 6,24$, $Eh = 0,218$ V.

Анализ результатов говорит о возможности образования твердых фаз, уменьшении на несколько порядков концентраций жизненно важных элементов Fe^{2+} , Zn^{2+} с преобладанием формы $Ag(HS)^{2-}$, тогда как в варианте (рис. 3.8) преобладающей формой миграции является $AgNO_3$.

Преобладающая форма миграции урана — UO_2 , концентрации всех остальных соединений на несколько порядков меньше (рис. 3.9). Сопоставление результатов по поведению форм миграции урана (рис. 3.8 и 3.9) показывает качественную и количественную разницу.

Можно сделать вывод, что в видообразовании форм миграции элементов в организме важную роль играют щелочность или кислотность среды.

Образование твердых фаз может происходить не в желудке, они могут быть транспортированы из желудка в другие органы и ткани. Так, образование апатита зафиксировано некоторыми исследователями в биологических средах (Izatulina et al., 2018).

Как показано, при избытке в системе алюминия наблюдается нарушение обмена фосфора и кальция, развитие остеопороза и многих других заболеваний опорно-двигательной системы. В некоторых случаях может возникнуть алюминоз — патологические изменения в легких, которые приводят к постоянному кашлю, болям в теле (особенно в желудке), снижению веса, запорам, ухудшению функции пищеварения и даже к изменению состава крови. Также нарушается функция почек, что ведет к риску образования камней, начинает хуже усваиваться железо, поэтому резко снижается иммунитет, нарушается обмен веществ (Тутельян и др., 2001). По последним данным, алюминий приводит к мутации и таким заболеваниям, как болезнь Альцгеймера, аутизм, болезни костей, рак кожи и эмбриотоксичность (Yokel, 2016).

Отравление такими тяжелыми металлами, как свинец, ртуть, кадмий и уран, вызывает генерализованную гипераминоацидурию (повышенное выведение с мочой одной или нескольких аминокислот), что обусловлено нарушением реабсорбции канальцев (Chatterjea, Shinde, 2012).

Выводы

Впервые представлены формы миграции элементов в условиях параметров организма человека (на примере желудка), что, по аналогии с возникновением геохимических барьеров в природе, служит основой формирования биохимических барьеров, на которых происходит изменение валентности, концентрации, форм миграции элементов. Таким образом, получено—первое приближение для понимания процессов, происходящих в человеческом организме.

Наличие в организме буферных систем и минеральных депо обеспечивает постоянство физико-химических условий внутренней среды. В организме физико-химические показатели (pH , минеральный состав, осмотическое давление) являются жизненными константами, резкое изменение которых нарушает нормальный ход физиологических процессов.

Применение метода ФХМ позволило: 1) оценить параметры Eh , pH модели желудочного сока; 2) показать изменение параметров Eh , pH модели

желудочного сока в условиях недостатка и избытка HCl; 3) исследовать химические формы миграции элементов в системе «природные воды — желудочный сок» в условиях пониженной и повышенной кислотности, определить условия выпадения минеральных фаз, которые могут быть транспортированы из желудка в другие органы и ткани; 4) установить, что при нарушениях работы желудка происходит переход железа из раствора в твердые фазы, что может быть объяснением возникновения анемии, для устранения данной проблемы необходимо восстановить кислотно-щелочные параметры данной системы.

Выполненные исследования открывают перспективы для изучения влияния концентраций отдельных элементов на изменение параметров желудочного сока, температуры и различных типов вод. Образование твердых фаз может происходить не в желудке, они могут быть транспортированы из желудка в другие органы и ткани. Изучен первый шаг пищевой цепи (поступление воды в организм), что позволило по результатам моделирования выявить наиболее вероятный набор фаз (возможных конкрементов). Но существует еще и кинетический фактор, и выпадение фаз может произойти в других органах и с временной отсрочкой. Печень, почки — фильтры организма, и, как показывают работы других исследователей, именно эти твердые фазы и образуются (кристаллизуются) в указанных органах.

Проведенные исследования позволяют прогнозировать состав конкрементов в зависимости от закисления или защелачивания организма, тогда как в большинстве других работ имеется только констатация фактов. Результаты представленных исследований могут быть полезны в химии, экологии и медицине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного термодинамического моделирования установлено (глава 1), что формирование химического состава поверхностных вод происходит в результате взаимодействия атмосферных осадков с интрузивными и осадочными породами Северной Фенноскандии в рамках рассматриваемой системы как результат взаимодействия «вода — порода — атмосфера».

Показано, что химический состав подземных вод Хибинского массива сформирован в результате взаимодействия поверхностных, грунтовых и трещинных вод с нефелиновыми сиенитами и хибинитами Хибинского массива, что подтверждено анализом концентраций тяжелых изотопов водорода и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$).

Полный гидрохимический анализ показал присутствие в водах таких элементов, как уран, молибден, серебро, барий, никель, ванадий, алюминий, свинец, что пополнило базу данных химического состава подземных вод. Установлено, что в исследуемых источниках жизненно необходимые элементы (кальций, натрий, калий, магний, сульфат-ион) находятся в химической форме, благоприятной для здоровья человека (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , сульфат-ион SO_4^{2-}). Формы миграции канцерогенных или токсичных элементов (никеля, бария, ванадия, стронция, алюминия, свинца) относятся к числу наиболее токсичных (Ni^{2+} , Ba^{2+} , HVO_4^{2-} , Sr^{2+}). Способность изоморфно замещать кальций в костях — одно из наиболее коварных последствий действия неорганических соединений свинца, бария и стронция.

Термодинамическое моделирование обладает возможностью дополнить данные по газовой-жидким включениям и экспериментальным исследованиям в системах «вода — порода» при помощи расчетов в областях, недоступных непосредственному изучению или не охваченных экспериментом. Кроме того, термодинамическое моделирование может решить часть вопросов, пока недоступных другим методам. Например, эволюции состава водного раствора при изменении условий (метод реакторов) позволили установить, что некондиционность вод по pH, алюминию и фтору присуща водам Хибинского массива. Поскольку воды, распространенные в коренных породах и четвертичных отложениях, образуют взаимосвязанные водоносные горизонты (Хибинский..., 1972), усиленная эксплуатация водоносных скважин может привести (и чаще всего приводит) к «подсосу» некондиционных вод из глубин, что подтверждено исследованиями Геологического института КНЦ РАН. Кондиционность этих вод может быть достигнута специальной водоподготовкой (разбавлением богатыми кислородом водами, созданием отстойников, взаимодействием этих вод с геохимическими барьерами и т. д.).

Показано, что уже в природных (чистых) водах соотношения Ca / P и Ca / Sr могут приводить к болезням костей у населения. В костях человека и животных примерно 70 % приходится на гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Группу OH могут замещать F, Cl, O. Кальций может быть изоморфно заменен рядом элементов (Sr, U, Ba и др.) что приводит к заболеванию костей и зубов у населения.

Природный состав вод и соотношения элементов могут быть причиной возникновения у населения некоторых заболеваний, так как эти заболевания

возникают из-за избыточности, недостаточности и дисбаланса многих биологически значимых компонентов и их соотношений. Результаты исследований могут быть полезны в геохимии, гидрологии, экологии, медицине.

Изменение системы водоподготовки и питания может снизить или помочь полностью избежать заболеваний опорно-двигательного аппарата. Таким образом, экологические исследования питьевых вод, направленные на совершенствование методов охраны природных вод и водоподготовки, необходимы для обоснования эффективных управленческих водохозяйственных решений, подчиненных приоритетам охраны здоровья населения.

Рассмотрены особенности взаимодействия нефти с морскими и пресными водами (глава 2). Установлены как сходства, так и различия в проявлении взаимодействия «вода — нефть» в морских и пресных системах: возникновение окислительно-восстановительного барьера; изменение значений рН; образование органокомплексов и состав новообразованных фаз.

Результаты расчетов свидетельствуют об экологическом неблагополучии района Кандалакшского залива, соседствующего с нефтебазой. Сделан вывод о том, что изменение окислительно-восстановительных условий в морских водах происходит при меньших, чем в речных водах, концентрациях нефти.

Изменение значений рН для морских вод не столь значительное, как для пресных вод. Рост концентрации иона NH_4^+ морских вод не сказывается на изменении значений рН (поскольку идет интенсивное осадкообразование). Последствия разлива нефти в Кандалакшском и Кольском заливах будут различны, что определяется разной степенью смешения морских и пресных вод в этих водоемах.

Результаты моделирования взаимодействия нефти с морскими и пресными водами на объектах Дальнего Востока подтвердили закономерности, установленные на объектах Мурманской области, но были выявлены и некоторые различия, связанные с условиями формирования химического состава дальневосточных вод. Разработанные модели могут быть использованы для прогноза последствий разлива нефти в морских и речных водах Дальнего Востока.

Проведенные исследования гидрохимического состава малых рек (Нивы и Умбы), впадающих в Кандалакшский залив Белого моря, в периоды до и во время техногенной нагрузки показали, что уровень загрязнения рек по настоящее время остается весьма высоким, а снижение техногенной нагрузки слабо повлияло на качество их вод. Повышение доли миграционноактивных форм железа после снижения техногенной нагрузки может являться причиной вторичного загрязнения устьевых зон рек и повышения негативного влияния на морские экосистемы.

Исследование геохимического барьера в поверхностном слое системы «река — море» (река — Умба, море — Кандалакшский залив) позволило определить минеральный состав новообразованных фаз в результате смешения вод разной солёности. Максимум выпадения твердых фаз происходит при таком смешении вод (1 : 1), при котором возможно образование осадка, за счет седиментации MnO_2 (10 %) и FeOOH (90 %). Полученные нами результаты ФХМ позволяют предположить, что в формировании железомарганцевых конкреций в донных отложениях Кандалакшского залива участвуют железо и

марганец, аккумулярованные из морской воды, а не из осадков, образующихся из материала питающей провинции, сложенной кислыми породами.

В работе впервые применен метод термодинамического моделирования для исследования процессов, происходящих в желудке человека (глава 3). Выполнено термодинамическое моделирование взаимодействия желудочного сока с минеральными водами, отобранными из скважины марциальных вод и родника, расположенного возле г. Апатиты. Полученные результаты позволяют определить формы миграции элементов в системе «природные воды — желудочный сок» в условиях пониженной и повышенной кислотности, условия выпадения минеральных фаз, которые могут быть транспортированы из желудка в другие органы и ткани. Были оценены физико-химические параметры (Eh и pH) изученной модели желудочного сока в нормальных условиях и при недостатке и избытке HCl . Важными факторами, влияющими на изменение параметров желудочного сока, являются температура и использование разных типов минеральных вод, содержащих различные концентрации отдельных элементов. Показано, что при нарушениях работы желудка происходит переход железа из раствора в твердые фазы, что может быть объяснено возникновением анемии.

Устранение данной проблемы требует восстановления кислотно-щелочных параметров данной системы. Результаты дополняют уже известные факты и открывают новые перспективы применения термодинамического моделирования к биологическим системам.

На основании изложенного следует основной вывод: разработаны все предпосылки для создания питьевых вод с оптимальной концентрацией и соотношением элементов, максимально благоприятных для жизнедеятельности человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авченко О. В., Челноков А. Н., Чудаев О. В. Физико-химическая модель системы вода — атмосфера — уголь // *Геохимия*. 1999. № 6. С. 637–645.
2. Агаджанян Н. А., Баевский Р. М., Берсенева А. П. Проблемы адаптации и учение о здоровье. М.: Изд-во РУДН, 2006а. 284 с.
3. Агаджанян Н. А., Александров С. И., Аптикаева О. И., Гаврилова Т. В., Гамбурцев А. Г. и др. Экология человека в изменяющемся мире / под ред. В. А. Черешнева. Екатеринбург: УрО РАН, 2006б. 562 с.
4. Агаджанян Н. А., Григорьев А. И., Черешнев В. А., Сидоров П. И. и др. Экология человека: учебник (гриф Минобрнауки РФ). М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. 240 с.
5. Агаджанян Н. А., Уйба В. В., Куликова М. П., Кочеткова А. В. Актуальные проблемы адаптационной, экологической и восстановительной медицины. М.: Медика, 2006. 208 с.
6. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1953. 296 с.
7. Аникеев В. В., Горячев Н. А., Лапин И. А., Мироненко М. В., Пак М. П., Шумилин Е. Н. Поведение тяжелых металлов при смешении речной и морской вод. Влияние гуминовых и фульвокислот на миграцию Fe, Mn, Zn, Cu, Cd и Pb в эстуарии р. Раздольная — Амурский залив // *Геохимия*. 1991. № 7. С. 1642–1851.
8. Арзамасцев А. А. Щелочные ультрамафиты в Хибинском массиве: новые данные и петрологические следствия // *Щелочной магматизм северо-восточной части Балтийского щита: сб. ст. Апатиты: КНЦ АН СССР*, 1990. С. 4–19.
9. Арзамасцев А. А., Иванова Т. Н. Геология, условия формирования и рудоносность дифференцированного комплекса уртитов, мельтейгитов в Хибинах // *Петрология и минералогия щелочных, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Карело-Кольского региона. Апатиты: КНЦ АН СССР*, 1985. С. 21–31.
10. Барановская Н. В., Игнатова Т. Н., Рихванов Л. П. Уран и торий в органах и тканях человека // *Вестник Томского государственного университета*. 2010. № 339. С. 182–188.
11. Биологически значимые радионуклиды: уран. Источники поступления, миграция во внешней среде, метаболизм, токсичность, неотложная помощь и профилактика // *Студопедия: сайт*. URL: <https://studopedia.info/2-28737.html> (дата обращения: 17.04.2019).
12. Боконбаева С. Дж. и др. Пропедевтика детских болезней: учебник для педиатрических факультетов медицинских вузов / сост.: С. Дж. Боконбаева, Т. Д. Счастливая, Х. М. Сушанло, Н. М. Алдашева, Г. П. Афанасенко. Бишкек: Кыргызско-Российский Славянский университет (КРСУ), 2008. 259 с.
13. Бородулин В. И., Тополянский А. В. Справочник практического врача / под ред. А. И. Воробьева. М., 2007. Кн. 2. С. 753.
14. Бородулина Г. С., Мазухина С. И. Физико-химическое моделирование состава железистых подземных вод // *Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: мат-лы всерос. науч. конф. с междунар. участием. Апатиты: Изд. КНЦ РАН*, 2008. С. 184–188.

15. Бочков Н., Насонова В. и др. Справочник врача общей практики: в 2 т. / под ред. Н. Р. Палеева. М.: ЭКСМО-Пресс, 1999. Т. 2. 992 с.
16. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. 5. М.: АН СССР, 1960, 422 с.
17. Вернадский В. И. История природных вод. М.: Наука, 2003. 750 с.
18. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
19. Виноградова А. А., Максименков Л. О., Погарский Ф. А. Атмосферный перенос антропогенных тяжелых металлов с территории Кольского полуострова на поверхность Белого и Баренцева морей // Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана. 2008. Т. 44, № 6. С. 812–821.
20. Гаррелс Р. М., Крайст И. П. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
21. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами (Чита, 20–25 августа 2018 г.): мат-лы третьей всерос. конф. с междунар. участием / отв. ред.: к. г.-м. н. Л. В. Замана, д. г.-м. н. С. Л. Шварцев. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. 484 с.
22. Гидрология СССР. Т. XXVII. Мурманская область и Карельская АССР. Северо-Западное территориальное геологическое управление. Тематическая комплексная экспедиция. М.: Недра, 1971. С. 229.
23. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 2. Белое море. Вып. 2. Проект «Моря СССР» / под ред. Б. М. Затучной и Д. Е. Гершановича. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 193 с.
24. Голованова О. А. Патогенное минералообразование в организме человека // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315, № 3. С. 51–56.
25. Голованова О. А., Цапаев С. А. Фазовый, элементный, аминокислотный, структурный состав минералов почечных камней // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 32, № 12. С. 96–103.
26. Горбачева Т. Т., Мазухина С. И. Физико-химическое моделирование состава органического вещества атмосферных выпадений на островной части Белого моря // Метеорология и гидрология. 2014. № 2. С. 69–77
27. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. 1983. М.: Наука, 152 с.
28. Гордеев В. В., Филиппов А. С., Шевченко В. П. Микроэлементы в воде и взвеси открытой части Белого моря // Система Белого моря. Т. 2. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера. М.: Научный мир, 2012. С. 579–605.
29. Грамм-Осипов Л. М., Савченко А. В., Грамм-Осипова В. Н. Физико-химическое моделирование поведения кобальта и ртути на геохимическом барьере река — море // ДАН. 2001. Т. 380, № 4. С. 523–528.
30. Гудков А. В., Каменский И. Л., Мелихова Г. С., Скиба В. И., Токарев И. В., Толстихин И. Н. Тритий-гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района. Мурманская область) // Геохимия. 2014. № 5. С. 1–8.
31. Гудков А. В., Мазухина С. И., Иванов С. В. Геохимическая оценка подземных вод Хибинского массива горных пород // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов: тр. 4-й всерос. науч. конф. с междунар. участием (Москва, 15–18 сентября 2015 г.) / отв. ред. М. В. Болгов. М.: ИВП РАН, 2015. С. 360–362.

32. Гурский Ю. Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.
33. Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Халькофильные элементы (Hg, Cd, Pb, As) в озере Умбозеро, Мурманская область // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 4. С. 461–476.
34. Дейнега В. Г., Кривенко В. І., Волошина І. М. Фізіотерапія і відновне лікування в практиці сімейного лікаря: навч. посіб. Запоріжжя: ЗДМУ, 2014. 269 с.
35. Демина Л. Л., Филиппева К. В., Шевченко В. П., Новигатский А. Н., Филиппов А. С. Геохимия донных осадков в зоне смешения реки Кемь (Белое море) // Океанология. 2005. Т. 45, № 6. С. 851–865.
36. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2007 году. Мурманск: Типография «999», 2008. 148 с.
37. Долотов Ю. С., Коваленко В. Н., Лифшиц В. Х., Петров М. П., Платонов А. В., Прего Р., Ратькова Т. Н., Филатов Н. Н., Шевченко В. П. О динамике вод и взвеси в эстуарии р. Кереть (карельское побережье Белого моря) // Океанология. 2002. Т. 42, № 5. С. 765–774.
38. Долотов Ю. С., Филатов Н. Н., Шевченко В. П., Петров М. П., Кутчева И. П., Толстикова А. В., Новигатский А. Н., Политова Н. В., Платонов А. В., Филиппов А. С. О характере природных процессов в фазы прилива и отлива в эстуариях Карельского побережья Белого моря // Океанология. 2004. Т. 44, № 5. С. 784–792.
39. Долотов Ю. С., Филатов Н. Н., Шевченко В. П., Петров М. П., Толстикова А. В., Здоровеннов Р. Э., Платонов А. В., Филиппов А. С., Бушуев К. Л., Кутчева И. П., Денисенко Н. В., Штайн Р., Заукель К. Комплексные исследования в Онежском заливе Белого моря и эстуарии реки Онега в летний период // Океанология. 2008. Т. 48, № 2. С. 276–289.
40. Дудкин О. Б., Мазухина С. И. Углеводородные газы как одна из причин выделения соды в щелочных породах хибинского массива // Докл. РАН. 2001. Л. 380, № 4. С. 532–535.
41. Ежегодник качества поверхностных вод на территории деятельности Мурманского УГКС Госкомгидромета. Мурманск, 1977–1995.
42. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» за 2011 г. / ФГБУ «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»). 2012. 530 с.
43. Ежегодник «Качество поверхностных вод Российской Федерации» за 2014 г. / ФГБУ «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»). 2014. 551 с.
44. Ежегодный информационный бюллетень о состоянии геологической среды континентального шельфа Баренцева, Белого и Балтийского морей / ФГУНПП «Севморгео». Санкт-Петербург, 2005. URL: www.sevmorgeo.com (дата обращения: 05.05.2011).
45. Зузук Ф. В. Тяжелые металлы в уролитах // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 281–295.
46. Иванов М. В. Оптимальные методы оценки органической нагрузки от марикультуры в условиях Белого моря // Экологические исследования беломорских организмов: мат-лы 2-й междунар. конф. (18–22 июля 2007 г.). СПб.: ЗИН РАН, 2007. С. 46–47.

47. Иванова Т. Н., Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Поляков К. И. Йолит-уртиты Хибинского массива. Л.: Наука, 1970. 179 с.
48. Икорский С. В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). Л.: Наука, 1967. 120 с.
49. Икорский С. В., Нивин В. А., Припачкин В. А. Геохимия газов эндогенных образований. СПб.: Наука, 1992. 179 с.
50. Информационный отчет о результатах работ по созданию единой информационно-аналитической системы природопользования и охраны окружающей среды Мурманской области за 2014 год / отв. исп. А. А. Ефимов. Приложение № 14 (Карта четвертичных образований Мурманской области). Приложение № 15 (Схема мощностей четвертичного покрова Мурманской области). ИВЦ ОАО «КГИЛЦ». Апатиты, 2004.
51. Калинин В. Т. и др. Физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива // ДАН. 2014. Т. 458, № 5. С. 551–554.
52. Калинин В. Т., Мазухина С. И., Маслобоев В. А., Чудненко К. В., Максимова В. В. Особенности взаимодействия нефть — вода в морских и пресных водах // ДАН. 2013. Т. 449, № 5. С. 535–538.
53. Каменский И. Л., Гудков А. В., Мазухина С. И., Ганнибал М. А., Скиба В. И., Токарев И. В. Два неожиданных результата, полученных при определении возраста воды водозабора «Центральный» (г. Кировск, Мурманская обл.) // Материалы XIII Всероссийской (с международным участием) фермановской научной сессии (Апатиты, 4–5 апреля 2016). Апатиты, 2016. С. 90–93.
54. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
55. Касимов Н. С., Власов Д. В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в геохимии // Вестн. Моск. ун.-та. Сер. 5. География. 2015. № 2. С. 7–17.
56. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2005 / А. Н. Коршенко, И. Г. Матвейчук, Т. И. Плотникова, А. В. Удовенко, В. П. Лучков. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2008. 166 с.
57. Когарко Л. Н., Крамм У., Грауэрт Б. Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 4. С. 970–972.
58. Колачева Е. Г., Котенко Т. А. Химический состав вод и условия формирования Верхне-Юрьевских термальных источников (о. Парамушир, Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 2, вып. 22. С. 65–68.
59. Колесникова И. Ю. Клинико-функциональные варианты язвенной болезни двенадцатиперстной кишки в свете особенностей дуоденогастрального рефлюкса: автореф. дис. ... д-ра м. н. М., 2009.
60. Кольский залив: освоение и рациональное природопользование / отв. ред. Г. Г. Матишов; Мурман. мор. биол. ин-т КНЦ РАН. М.: Наука, 2009. 381 с.
61. Комплексные оценки качества поверхностных вод: сб. ст. / Гидрохим. ин-т (г. Ростов н/Д) ВНИИ по охране вод; под ред. А. М. Никанорова и др. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 139 с.

62. Конухин В. П., Козырев А. А., Орлов А. О., Смирнов Ю. Г. Исследование подземных источников для города Апатиты // Экология и промышленность России. 2010. № 4. С. 52–54.
63. Конухин В. П., Козырев А. А., Орлов А. О., Смирнов Ю. Г. Исследование подземных источников для водоснабжения городов Заполярья экологически чистой водой на примере города Апатиты // Арктика: экология и экономика. 2012. № 2 (6). С. 58–65.
64. Корнеев О. Ю., Рыбалко А. Е. и др. Осуществление Государственного мониторинга состояния геологической среды прибрежно-шельфовой зоны Баренцева, Белого и Балтийского морей: окончательный отчет по государственному контракту // Фонды Севморгео. 2012. С. 53–63.
65. Корякин А. С., Юрченко С. В. Аварийные разливы нефтепродуктов в Кандалакшском заливе // Летопись природы Кандалакшского заповедника за 2010 год. Кандалакша: Кандалакшский заповедник, 2011. Кн. 56, т. 1. С. 92–107.
66. Корякин А. С., Юрченко С. В. Сбросы загрязняющих веществ ЗАО «Беломорская нефтебаза» в акваторию Кандалакшского залива. 2004–2006 гг. // Летопись природы Кандалакшского заповедника за 2006 год. Кандалакша: Кандалакшский заповедник, 2007. Кн. 52, т. 1. С. 27–37.
67. Косолапов Д. Б. Процессы образования и потребления метана в литорали Рыбинского водохранилища // Водные ресурсы. 2002. Т. 29, № 29. С. 193–199.
68. Костяной А. Г., Гинзбург А. И., Лебедев С. А. Климатическая изменчивость гидрометеорологических параметров морей России в 1979–2011 годах // Труды Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова. 2014. № 570. С. 50–87.
69. Кравченко С. М. Кальций-фосфорное отношение в геохимических ландшафтах и его влияние на здоровье человека // Геоэкология. 1998. № 1. С. 30–36.
70. Кравчишина М. Д., Дара О. М. Минеральный состав взвеси Белого моря // Океанология. 2014. № 3. С. 357–367.
71. Кравчишина М. Д., Лисицын А. П. Гранулометрический состав взвешенных веществ в маргинальном фильтре реки Северной Двины // Океанология. 2011. Т. 51, № 1. С. 94–109.
72. Кравчишина М. Д., Лисицын А. П. Гранулометрический состав взвешенных веществ в маргинальном фильтре реки Северной Двины // Океанология. 2011. Т. 51, № 1. С. 94–109.
73. Крайнов С. Р., Швец В. М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 285 с.
74. Крайнов С.Р., Рыженко Б. Н., Соломин Г. А. Физико-химическое компьютерное моделирование качества подземных вод: фундаментальные основы. Фтороносные воды // Геохимия. 2004. № 3. С. 319–331.
75. Крайнов С. Р., Шваров Ю. В., Гричук Д. В. и др. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.
76. Красовский В. В., Веселов А. Е., Зубченко А. В. Современное состояние и пути восстановления среды обитания атлантического лосося в нерестовых притоках р. Умба (Кольский п-ов) // Проблемы устойчивого функционирования водных и наземных экосистем (Ростов-на-Дону, 9–12 окт. 2006 г.). Ростов-на-Дону, 2006. С. 65–70.

77. Кухаренко А. А., Ильинский Г. А., Иванова Т. Н. Кларки Хибинского щелочного массива // Зап. Всесоюз. минер. общ-ва. 1968. Ч. 97, вып. 2. С. 133–149.
78. Леонов А. В., Пищальник В. М. Анализ условий трансформации нефтяных углеводородов в морских водах и моделирование процесса в заливе Анива // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 6. С. 712–726.
79. Леонова Г. А., Бобров В. А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации. Новосибирск: Академическое изд-во «ГЕО», 2012. 314 с.
80. Линник П. Н., Жежеря В. А. Алюминий в поверхностных водах Украины: содержание, формы миграции, особенности распределения среди абиотических компонентов // Водные ресурсы. 2013. Т. 40, № 2. С. 165–178.
81. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 271 с.
82. Лисицын А. П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735–747.
83. Лисицын А. П., Кравчишина М. Д., Копелевич О. В., Буренков В. И., Шевченко В. П., Вазюля С. В., Ключевиткин А. А., Новигатский А. Н., Политова Н. В., Филиппов А. С., Шеберстов С. В. Пространственно-временная изменчивость концентрации взвеси в деятельном слое Белого моря // Доклады Академии наук. 2013. № 4. С. 440–445.
84. Лобковский Л. И., Левченко Д. Г., Леонов А. В., Амбросимов А. К. Геоэкологический мониторинг морских нефтегазовых акваторий. М.: Наука, 2005. 326 с.
85. Мазухина С. И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. Апатиты: КНЦ РАН, 2012. 173 с.
86. Мазухина С. И., Сандимиров С. С. Влияние техногенных стоков на физико-химические характеристики пресноводного водоема // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2002. Т. 5, № 2. С. 253–260.
87. Мазухина С. И., Сандимиров С. С. Моделирование влияния техногенных стоков на озеро Имандра (Кольский полуостров) // Метеорология и гидрология. 2003. № 1. С. 83–91.
88. Мазухина С. И., Сандимиров С. С. Применение физико-химического моделирования для решения экологических задач Кольского Севера. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 106 с.
89. Мазухина С. И., Денисов Д. Б., Маслобоев В. А. Реконструкция ионного состава природных вод, формирующихся в пределах Хибинского массива // Метеорология и гидрология. 2007. № 1. С. 96–100.
90. Мазухина С. И., Пожиленко В. И., Дорогобужская С. В., Сандимиров С. С. Результаты исследования химического состава подземных вод в Хибинском массиве и его окрестностях (Кольский регион Балтийского щита) // Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Чита, 2018. С. 122–126. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-122-126
91. Мазухина С. И., Чудненко К. В., Бычинский В. А., Маслобоев В. А. Физико-химическое моделирование взаимодействия «нефть — природные воды» // Будущее гидрогеологии: современные тенденции и перспективы. СПб.: СПбГУ, ВВМ, 2008. С. 170–179.

92. Мазухина С. И., Маслобоев В. А., Чудненко К. В., Бычинский В. А., Сандимиров С. С. Исследование состояния оз. Большой Вудъявр после экологической катастрофы 1930-х годов методами физико-химического моделирования // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. № 17. С. 51–59.
93. Максимова М. П. Воздействие техногенного геохимического давления на внутриматериковые моря // Водные ресурсы. 1986. № 5. С. 159–154.
94. Максимова М. П. Гидрохимия Белого моря: авторефер. дис. ... д-ра географич. наук. М., 1990. 25 с.
95. Матишов Г. Г., Дженюк С. Л. Неотложные задачи исследования прибрежной и арктической зоны морей и океанов России // Вестник Российской академии наук 2018. Т. 88, № 10 С. 936–945.
96. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука. Т. 1. 1978. 228 с.; Т. 2. 1978. 586 с.
97. Минеральные месторождения Кольского полуострова / Г. И. Горбунов, И. В. Бельков, С. И. Макиевский и др. Л.: Наука, 1981. 272 с.
98. Министерство природных ресурсов и экологии Мурманской области: сайт. URL: <http://mpr.gov-murm.ru> (дата обращения: 11.05.2017).
99. Моисеенко Т. И., Шаров А. Н. Модификации водных экосистем в период и после снижения антропогенного загрязнения // ДАН. 2011. Т. 441, № 3. С. 419–422.
100. Моисеенко Т. И. и др. Влияние промышленных вод на здоровье населения промышленного региона Севера // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 2. С. 199–208.
101. Москалев Ю. И. Минеральный обмен. М.: Медицина, 1985. 288 с.
102. Муравьев А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. 3-е изд., доп. и перераб. СПб.: Кримас+, 2004. 248 с.
103. Никаноров А. М., Смирнов М. П., Клименко О. А. Многолетние тенденции общего и антропогенного выноса органических и биогенных веществ реками России в арктические и тихоокеанские моря // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 3. С. 318–328.
104. Никаноров А. М., Брызгалов В. А. Реки России. Ч. 1. Реки Кольского Севера (гидрохимия и гидроэкология). Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 200 с.
105. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2012 год / под ред. академика РАН Ю. А. Израэля. М.: Росгидромет, 2013. 178 с. URL: <http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2012.pdf>.
106. Онохин Ф. М. Особенности структуры Хибинского массива и апатитонефелиновых месторождений. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1975. 106 с.
107. Отчет о результатах разведки подземных вод для водоснабжения г. Кировска Мурманской области за 1991–1998 гг. (с подсчетом запасов по 01.01.1999 г.) / отв. исполн. Н. А. Максимова // Фонды Комитета природных ресурсов по Мурманской области. Мурманск, 1999. № 5270.
108. Павлов С. Х., Карпов И. К., Чудненко К. В. Взаимодействие углерода с водой в условиях полного и метастабильного термодинамического равновесия // Водные ресурсы. 2008. Т. 35, № 4. С. 456–466.
109. Перельман А. И. Геохимия: учеб. для геол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.

110. Потылицын А. Л. Состав вод, сопровождающих нефть и выбрасываемых грязевыми вулканами // Журнал физ.-хим. об-ва. 1882. Т. 14, вып. 7; 1883. Т. 15, вып. 6.7.
111. Прасолов Э. М., Субботин Е. С., Токарев И. В. Источники нитратного загрязнения водозабора г. Кировска по данным об изотопном составе азота // Доклады АН СССР. 1991. Т. 316, № 5. С. 1271–1276.
112. Привес М. Г., Лысенков Н. К., Бушкович В. И. Анатомия человека. 12-е изд., перераб. и доп. СПб.: Издательский дом СПбМАПО, 2004. 720 с.
113. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» // ГАРАНТ.РУ: сайт. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/>.
114. Программа комплексного развития систем коммунальной инфраструктуры муниципального образования город Кировск с подведомственной территорией на период 2011–2013 годы и на перспективу до 2020 года. СПб., 2016. 284 с.
115. Розанов А. Г., Волков И. И. Донные осадки Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен // Геохимия. 2009. № 10. С. 1067–1085.
116. Ройтберг Г. Е., Струтынский А. В. Внутренние болезни. Система органов пищеварения: учеб. пособие. М.: МЕДпресс-информ, 2007. С. 560.
117. Россеева Е. В., Голованова О. А., Ельников В. Ю., Франк-Каменецкая О. В. Образование аналогов минералов почечных камней из прототипа биологической жидкости в условиях эксперимента // Минералогия техногенеза. 2006. Т. 7, № 2. С. 212–223.
118. Россеева Е. В., Франк-Каменецкая О. В., Голованова О. А., Зорина М. Л. Образование минеральных фаз в прототипах ротовых жидкостей человека // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2009. Сер. 7, № 2. С. 12–20.
119. Рыбчак Н. В. Ликвидация чрезвычайной ситуации на ЗАО «Беломорская нефтебаза» // Космические технологии для освоения, изучения, сохранения Арктики. 2011. Вып. 10. С. 80–83.
120. Рыженко Б. Н., Крайнов С. Г., Шваров Ю. В. Физико-химические факторы формирования состава природных вод (верификация модели «порода — вода») // Геохимия. 2003. № 6. С. 630–640.
121. Савенко А. В., Грамм-Осипов Л. М., Марьяш А. А. Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов при смешении кислой речной воды (река Юрьева) с морской водой // Океанология. 2008. Т. 48, № 4. С. 520–526.
122. Савенко А. В., Грамм-Осипов Л. М., Марьяш А. А. Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов (As, V, Cr, Co, Hg) при смешении речной и морской вод (система река Раздольная — Амурский залив) // Океанология. 2009. Т. 49, № 1. С. 45–52.
123. Савенко А. В., Покровский О. С., Кожин М. Н. Трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях малых водотоков Южного побережья Кольского полуострова // Океанология. 2011. Т. 51, № 5. С. 837–848.
124. Сандимиров С. С. Современное гидрохимическое состояние озерно-речной системы реки Пасвик (Кольский полуостров) // Труды КНЦ РАН. Прикладная экология Севера. 2012. № 2 (9), вып. 1. С. 87–97.

125. Сапин М. Р., Билич Г. Л. Анатомия человека: учебник для вузов: в 3 т. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. Т. 2. 496 с.
126. Система Белого моря / отв. ред. А. П. Лисицын. М.: Научный Мир, 2010. Т. 1. 478 с.
127. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Мир, 2004. 215 с.
128. Справка о качестве поверхностных вод суши и морских вод на территории деятельности ГУ «Мурманское УГМС» за 2007 год (Мурманская область. Кандалакшский район / под ред. М. Н. Зуевой. Мурманск: Центр мониторинга окружающей среды, 2008. 19 с.
129. Сторонова О. А., Трухманов А. С. Практическому врачу о продолжительной интрагастральной рН-метрии: пособие для врачей / под ред. акад. РАМН, проф. В. Т. Ивашкина. М.: ИД «Медпрактика-М», 2012. 16 с.
130. Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод / ред. С. С. Наметкин. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 107 с.
131. Терещенко П. С. и др. Пути минерального обмена в организме человека и методы его исследования // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 486–489.
132. Топографическая карта (Российская Федерация. Норвегия. Финляндия. Мурманск. Лист II). 1 : 1 000 000. ВТУ ГШ. 1993.
133. Тутельян В., Кукес В., Фисенко В. Витамины и микроэлементы в клинической фармакологии. М.: Палея-М, 2001. 558 с.
134. Физиологическое и токсическое действие урана. URL: <https://ueip.org/technology/dejstvie-urana.htm> (дата обращения: 17.04.2019).
135. Филатов Н. Н., Тержевик А. Ю. Белое море и его водосбор под влиянием климатических и антропогенных факторов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 349 с.
136. Функциональная гастроэнтерология // Гастроскан: сайт. URL: <http://www.gastroscan.ru/handbook/117/> (дата обращения: 11.05.2017).
137. Хибинский щелочной массив. Л.: Недра, 1972. 176 с.
138. Химия морей и океанов: сб. ст., посвящ. 100-летию С. В. Бруевича / Рос. акад. наук; Ин-т океанологии им. П. П. Ширшова; отв. ред. О. К. Бордовский, А. Г. Розанов. М.: Наука, 1995. 415 с.
139. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы): пер. с англ. М.: Мир, 1972. 399 с.
140. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / отв. ред. В. Н. Шарапов; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние; Ин-т геохимии им. А. П. Виноградова. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. 287 с.
141. Чудненко К. В., Бычинский В. А., Мазухина С. И., Маслобоев В. А., Сандимиров С. С. Процессы деградации органического вещества в природных водах (компьютерное моделирование) // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: мат-лы всерос. науч. конф. с междунар. участием (Апатиты, 14–16 октября 2008 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2008. 4.1. С. 36–40.
142. Шварцев С. Л. Вода как главный фактор глобальной эволюции // Вестник РАН. 2013. Т. 83, № 2. С. 124–131.

143. Швец В. М. Органические вещества подземных вод как нефтепоисковые показатели // Органические вещества и микрофлора подземных вод и их нефтепоисковое значение. М., 1970 // Тр. ВСЕГИНГЕО. Тематический сборник. Вып. 26. С. 6–29. URL: <http://hydropetroleum.ru/node/48> (дата обращения: 14.11.2014).
144. Швец В. М. Органическое вещество подземных вод. М.: Недра, 1973. 192 с.
145. Шпаченко А. К., Жиров Д. В. Разработка геодинамической схемы (тектонических разломов) района деятельности апатитовых рудников ОАО «Апатит»: отчет НИР по договору с ГоИ КНЦ РАН. Апатиты: фонды ГИ КНЦ РАН, 2003. 49 с.
146. Штреффер К. Радиационная биохимия: пер. с нем. / под ред. Е. Ф. Романцева. М.: Атомиздат, 1972. 200 с.
147. Экологический каталог озер Мурманской области. Северо-западная часть Мурманской области и приграничные территории сопредельных стран / отв. ред. Н. А. Кашулин. Апатиты: КНЦ РАН, 2009. Ч. 2. 262 с.
148. Эльпинер Д. И., Зекцер И. С. Междисциплинарный подход к оценке использования подземных вод для питьевых целей // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, № 4. С. 389–396.
149. Эрих В. Н. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1969. 284 с.
150. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Toxicological Profile for Barium and Barium Compounds. U. S. Department of Health and Human Services (2007). URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.html>.
151. Arzamastsev A. A. Unique Paleozoic intrusions of the Kola Peninsula. Apatity, 1994. 80 p.
152. Baker J. M., Clark R. B., Kingston P. F., Jenkins R. H // On the 13-th Annual Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar. 1990. 111 p.
153. Barcan V. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper-nickel smelter complex // Environment International. 2002. Vol. 28. P. 451–456.
154. Bhoelan B. S., Stevering C. H., van der Boog A. T., van der Heyden M. A. Barium toxicity and the role of the potassium inward rectifier current // Clin Toxicol (Phila). 2014, Jul; 52 (6). P. 584–93. doi: 10.3109/15563650.2014.923903
155. Blanco A., Blanco G. Medical Biochemistry. Academic Press, 2017.
156. Bruland K. W., Sohrin Y. Global status of trace elements in the ocean // Trends in Analytical Chemistry. 2011. Vol. 30, No. 8. P. 1291–1306.
157. Catalogue of Lakes in the Russian, Finnish and Norwegian Border Area / Nikolay A. Kashulin, Vladimir A. Dauvalter, Sergey S. Sandimirov, Petr M. Terentjev, Irina M. Koroleva, Копийвӓ Оу. Jyväskylä, 2008. 142 p.
158. Chatterjea M. N., Shinde Rana. Textbook of Medical Biochemistry (8th Ed.). 2012. P. 94.
159. Derome J., Niska K., Lindroos A-J. and Välikangas P. Ion-balance monitoring plots and bulk deposition in Lapland during July 1989 – June 1990. The Finnish Forest Research Institute, Research Papers. 1991. 373. P. 49–76.
160. Driscoll C. T. Aluminum in acidic surface waters: chemistry, transport and effects // Environ. Health Perspectives. 1985. Vol. 63. P. 93–104.
161. Environmental Challenges in the Joint Border Area of Norway. Finland and Russia / Elli Jelkänen (Edit.). Reports 41/2015. Juvenes Print: Rovaniemi, 2015. 169 p.
162. Eskola P. On the granulites of Lapland // Am. J. Sci. 1952. Bowen Volume. P. 133–171.

163. Feher J. The Stomach. Quantitative Human Physiology. An Introduction. 2012.
164. Florence T. M. The speciation of trace elements in waters // *Talanta*. 1982. Vol. 5. P. 345–364.
165. Frisbie S. H., Mitchell E. J., Sarkar B. World Health Organization increases its drinking-water guideline for uranium // *Environ Sci Process Impacts*. 2013. Oct; 15 (10). P. 1817–23. doi: 10.1039/c3em00381g
166. Gasche C. Iron Physiology and Pathophysiology in Humans. Iron Physiology and Pathophysiology in Humans // *Gastroenterology*. 2013. Vol. 144, Issue 2. P. 464–465. <https://doi.org/10.1053/j.gastro.2012.12.019>
167. Geological map pre-quaternary rocks. Northern Fennoscandia. Scale 1 : 1 000 000 (Subproject Leader: A. Silvennoinen. Principal compilers: M. Gustavson, V. Perttunen, A. Siedlecka, T. Sjöstrand, M. B. Stephens, E. Zachrisson. Digitized: M. Kanste, V. Perttunen). Helsinki, 1987.
168. Geological map of the Fennoscandian Shield, scale 1:2000000. Main compilers and bibliographic reference: Koistinen E., Stephens M.B., Bogatchev V., Nordgulen Ø., Wennerström M. and Korhonen J. Finland, 2001.
169. Grahl-Nielsen O. Fate of hydrocarbons in the recipient // *Sarsia*. 1987. Vol. 72, No. 3–4. P. 375–382.
170. Heilimo Esa, Jaana Halla, Laura S. Lauri, O. Tapani Ramo, Hannu Huhma, Matti I. Kurhila and Kai Front. The Paleoproterozoic Nattanen-type granites in northern Finland and vicinity — a postcollisional oxidized A-type suite // *Bulletin of the Geological Society of Finland*. 2009. Vol. 81. P. 7–38.
171. Helgeson H. C., Knox A. M., Owens C. E., Shock E. L. Petroleum, oil field waters and authigenic mineral assemblages: are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. Vol. 57. P. 3295–3339.
172. Hörmann P. K., Raith M., Raase P. et al. The granulite complex of Finnish Lapland: petrology and metamorphic conditions in the Ivalojoiki — Inarijärvi area // *Geol. Surv. Finl. Bull.* 1980. No. 308. 95 p.
173. Izatulina A. R., Nikolaev A., Frank-Kamenetskaya O., Kuzmina M., Malyshev V. Bacterial mechanisms of pathogenic crystallization in the human body. Biogenic — abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems // VI International Symposium. Saint Petersburg: VVM publishing Ltd., 2018. P. 21.
174. Kravchenko J., Darah T. H., Miller R. K., Lyerly H. K., Vengosh A. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure // *Environ. Geochem. Health*. 2014. 36 (4). P. 797–814.
175. Kulik D. A., Harf J. *Marine Scientific Reports*. Warnemunde, 1993. No. 6. 81 p.
176. Mazukhina S. I. et al. Monitoring and physical-chemical modeling of conditions of natural surface and underground waters forming in the Kola North // *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic. Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2012. Part A 47. P. 657–668. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2012.660037>
177. Meriläinen K. The granulite complex and adjacent rocks in Lapland. Northern Finland // *Geol. Surv. Finl. Bull.* 1976. No. 281. 129 p.
178. Moiseenko T. I., Sharov A. N., Vandysh O. I., Kudryavtseva L. P., Gashkina N. A., Rose C. Long-term modification of Arctic lake ecosystems: Reference condition, degradation under toxic impacts and recovery (case study Imandra Lake, Russia) // *Limnologica*. 2009. 39. P. 1–13.

179. Oskarsson A., Nordberg G. F., Fowler B. A., Nordberg M. (Eds.) Barium. United States Environmental Protection Agency Toxicological Review of Barium and Compounds (2005); Hand book of the Toxicology of Metals. Vol. II: Specific Metals. London: Elsevier, 2015. P. 625–634.
180. Price L. C., DeWitt E. Evidence and characteristics of hydrolytic disproportionation of organic matter during metasomatic processes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001. Vol. 65. P. 3791–3826.
181. Puro-Tahvanainen A., Aroviita J., Järvinen E. A., Kuoppala M., Marttunen M., Nurmi T., Riihimäki J., Salonen E. 2011: Inarijärven tilan kehittyminen vuosina 1960–2009. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 2011. 19. Helsinki. 89 p. URL: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=393911&lan=fi>.
182. Schmidt W., Bojko J. Regulation of Gastric Acid Secretion // Greeley G. H. (eds) *Gastrointestinal Endocrinology. Contemporary Endocrinology*. 1999. Vol. 8. Humana Press. Totowa. NJ. DOI: 10.1007/978-1-59259-695-9_15
183. Schroeder H. A., Tipton I. H., Nason A. P. Trace metals in man: strontium and barium // *J. Chro Dis*. 1972. 25 (9). P. 491–517.
184. Seldén A. I., Lundholm C., Edlund B., Högdahl C., Ek B.-M., Bergström B. E., Ohlson C.-G. Nephrotoxicity of uranium in drinking water from private drilled wells // *Environmental Research*. 2009. Vol. 109, Issue 4. May. P. 486–494.
185. United Nations Environment Programme Barium Carbonate (CAS – 513 77 9) (2005). OECD SIDS Initial Assessment Report for SIAM20, Paris, France.
186. Vignal C., Desreumaux P., Body-Malapel M. Gut: An underestimated target organ for Aluminum Le tube digestif: unorganecible sous-estimé pour l'aluminium // *Morphologie*. 2016. Vol. 100, Issue 329. June. P. 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.morpho.2016.01.003>
187. WHO Uranium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva. 2003. World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/118).
188. World Health Organization. Depleted uranium: sources, exposure and health effects. P. 4. https://www.who.int/ionizing_radiation/pub_meet/en/DU_Eng.pdf (дата обращения: 11.05.2017).
189. Ylikörkkö J., Christensen G. N., Andersen H. J., Denisov D., Amundsen P.-A., Terentjev P., Jelkänen E. (edit.). 2015: Environmental Monitoring Programme for Aquatic Ecosystems in the Norwegian, Finnish and Russian Border Area — Updated Implementation Guidelines.
190. Yokel R. A. Reference Module in Food Science // *Encyclopedia of Food and Health*. 2016. P. 122–127.

ISBN 978-5-91137-437-2



9 785911 374372

