

ГЕОХИМИЯ ОЗЕР В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ АРКТИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

© 2020 г. В. А. Даувальтер*

*Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра
“Кольский научный центр РАН” (ИППЭС КНЦ РАН),
Академгородок, 14а, Апатиты, Мурманской обл., 184209 Россия*

**e-mail: vladimir@inep.ksc.ru*

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 19.09.2019 г.

Представлены результаты исследования химического состава воды и донных отложений озер, в различной степени подверженных влиянию стоков АО “Олкон” (г. Оленегорск Мурманской обл.), осуществляющего добычу и переработку железосодержащих руд. С началом деятельности АО “Олкон” состав воды близлежащих водоемов претерпел значительные изменения. Увеличилась минерализация (до 100 мг/л) и значения pH (до 7.6) воды исследуемых озер. Изменился качественный состав воды этих озер — класс воды сменился с гидрокарбонатного на сульфатный, а также изменилось соотношение между главными катионами. В воде озер зафиксировано увеличение содержания соединений азотной группы. Содержание NO_3^- в некоторых озерах выше содержания главных ионов Na^+ , K^+ , Cl^- в пересчете на эквивалентную концентрацию. Поступление загрязняющих веществ в составе сточных вод привело к подавлению биологической продуктивности и уменьшению содержания органического вещества в воде озер. В воде озер, принимающих стоки железорудного производства, зафиксированы наибольшие содержания Ni, Cu, Co, Al и Sr, тогда как концентрации Fe здесь наименьшие, что связывается с уменьшением содержания органического материала и повышением величины pH воды озер, что снижает растворимость Fe. Определены формы нахождения металлов в воде исследуемых озер: Fe и Cu находятся, главным образом, в составе органических лигандов Fe(III)—L и Cu(II)—L, Mn — комплексов $\text{Mn(II)—SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-/\text{OH}^-$, а Ni, Co и Zn — гидроксогрупп Ni(II)—OH, Co(II)—OH и Zn(II)—OH. В донных отложениях озер проявляется зависимость содержания тяжелых металлов от преимущественной формы их нахождения в водной толще. В поверхностных слоях донных отложений водоемов происходит значительное увеличение концентраций тяжелых металлов (Ni, Cu, Co, Cd, Pb, As, Hg, Fe, Mn), превышающие фоновые содержания в десятки раз. Наибольшие величины коэффициента (C_p) и степени (C_d) загрязнения зафиксированы в озерах, загрязняемых стоками комбината.

Ключевые слова: гидрохимия озер, сточные воды, железорудное производство, донные отложения, тяжелые металлы

DOI: 10.31857/S001675252008004X

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные воды Арктики — ресурс, во многом определяющий экономическое и социальное развитие России, важнейшая составляющая энергетики и ресурсо-перерабатывающих технологий, источник питьевой воды и продовольствия. В озерах Арктической зоны, на фоне загрязнения окружающей среды и климата, наблюдаются нарушения продукционных процессов гидробионтов, уменьшение видового разнообразия (Kashulin et al., 2017). Исследование экологического состояния водоемов Арктического региона имеет важное научное и приклад-

ное значение в связи с глобальными изменениями климата и загрязнения, усиливающимися в последние десятилетия. Существенный вклад в формирование химического состава вод вносит антропогенный фактор, накладываясь на природные процессы (Моисеенко, Гашкина, 2010). Водные экосистемы являются наиболее уязвимыми компонентами природной среды Арктики, поскольку интегрируют все изменения окружающей среды, происходящие на территории их водосборов, и аккумулируют большую часть загрязняющих веществ, попавших на территорию водосборов. Большие объемы переработанных

Таблица 1. Морфометрические показатели исследуемых озер

Номера озер	Озеро, станция	Площадь, км ²	Наибольшая длина, км	Наибольшая ширина, км	Площадь водосбора, км ²	Высота уреза воды, м	Глубина отбора пробы, м
1	Круглое	1.4	1.6	1.5	7.5	130.8	7
2	Старое	2.4	3.9	1.2	30.8	181.6	14
3	Кахозеро	12.2	6.1	3.9	113.0	163.9	6
4	Пермусозеро, 1	24.2	12.8	4.4	479.0	142.9	12.5
5	Пермусозеро, 2	»	»	»	»	»	10.5
6	Колозеро, 1	66.3	19.0	6.6	598.2	140.9	18
7	Колозеро, 2	»	»	»	»	»	14
8	Б. Имандра, 1	880.4	109	18.7	12300	127	9
9	Б. Имандра, 2	»	»	»	»	»	19

Примечания. Здесь и далее в таблицах 2–5 номера озер соответствуют номерам на рис. 1–3.

горных пород, отсутствие их комплексного использования, малый процент извлекаемых ценных продуктов, устаревшие технологии обогащения, использующие большие объемы воды, значительные объемы мелкодисперсных отходов, сбрасываемые непосредственно в озера и русла рек, аэротехногенное загрязнение водосборов делают предприятия горно-перерабатывающих отраслей основными источниками загрязнения окружающей среды региона (Kashulin et al., 2017).

Горнодобывающая промышленность является одной из важнейших отраслей в России. Крупными железорудными предприятиями в Европейской части России являются Ковдорский и Оленегорский ГОК в Мурманской области, Михайловский ГОК в Курской области, Лебединский ГОК в Белгородской области и Костомукшский ГОК в Республике Карелия. Эти предприятия оказывают негативное влияние на состояние водных ресурсов. Отмечено превышение величин предельно допустимых концентраций (ПДК) поверхностных водотоков для Mn (до 27 ПДК) и сульфатов (1.5 ПДК) в результате деятельности Ковдорского ГОК, а в воде оз. Колозеро, принимающего сточные воды АО “Олкон”, превышено содержание Cu, Mn и Zn (Калабин и др., 2002). Деятельность Михайловского ГОКа привела к загрязнению поверхностных вод сульфатами (1.5–10 ПДК), аммоний-ионом (5–10 ПДК) и взвешенными веществами (2–5 ПДК) при размыве отвалов ГОК (Попков, 2008). Лебединский ГОК оказывает влияние на р. Осколец, приводя к увеличению содержания в воде сульфатов, нефтепродуктов, Mn и других веществ (Колмыков, 2008; Ларичев, Ческидов, 2012).

АО “Олкон” (Оленегорский горно-обогаительный комбинат) является одним из крупнейших предприятий Евро-Арктического региона и самым северным в России производителем железорудного сырья. Первая партия железорудного концентрата на обогащательной фабрике была получена 6 ноября 1954 г. Комбинат входит в горнодобывающий дивизион международной вертикально интегрированной горно-металлургической компании ОАО “Северсталь”. Сырьевая база представлена месторождениями железистых квар-

цитов с низким содержанием вредных примесей: фосфора и серы. Общее содержание железа в добываемой железной руде составляет 27%. Последующее обогащение позволяет выпускать железорудный концентрат с содержанием железа 65.7%. Освоен выпуск железорудного суперконцентрата с содержанием железа до 72%. Кроме того, комбинат является самым крупным в Мурманской области производителем щебня строительного и для балластного слоя железнодорожных путей (Оленегорский ГОК, 2018).

Цель исследований – оценка современного состояния озер в зоне влияния деятельности АО “Олкон” на основе геохимических исследований воды и донных отложений (ДО).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для района исследований характерно обилие озер и мелких ручьев при отсутствии хорошо разработанной речной системы (Атлас..., 1971). Гидрографическая сеть северной части района принадлежит к бассейну Баренцева моря (озера Колозеро и Кахозеро), южной – к бассейну Белого моря (водоемы, соединенные с оз. Имандра) (рис. 1, табл. 1). Водоразделом между ними служит северо-восточная гряда возвышенностей. Наиболее крупными озерами района исследований являются: Колозеро, Кахозеро, Пермусозеро, Старое, Круглое и северная оконечность оз. Большая Имандра, результаты исследований которых приводятся в данной работе.

Исследуемые озера в различной степени подвержены антропогенному влиянию, в первую очередь АО “Олкон”, а также выбросам загрязняющих веществ медно-никелевым комбинатом “Североникель”, расположенного в г. Мончегорск на расстоянии от 20 до 40 км от исследуемых озер. Хозяйственно-питьевое водоснабжение г. Оленегорска и АО “Олкон” осуществляется из оз. Пермусозеро, которое загрязняется также сточными водами Оленегорского механического завода и предприятиями Минобороны РФ. На западном берегу оз. Старое и на восточном берегу оз. Кахозеро расположены отвалы АО “Олкон”. В оз. Старое через протоку из оз. Плоское поступа-

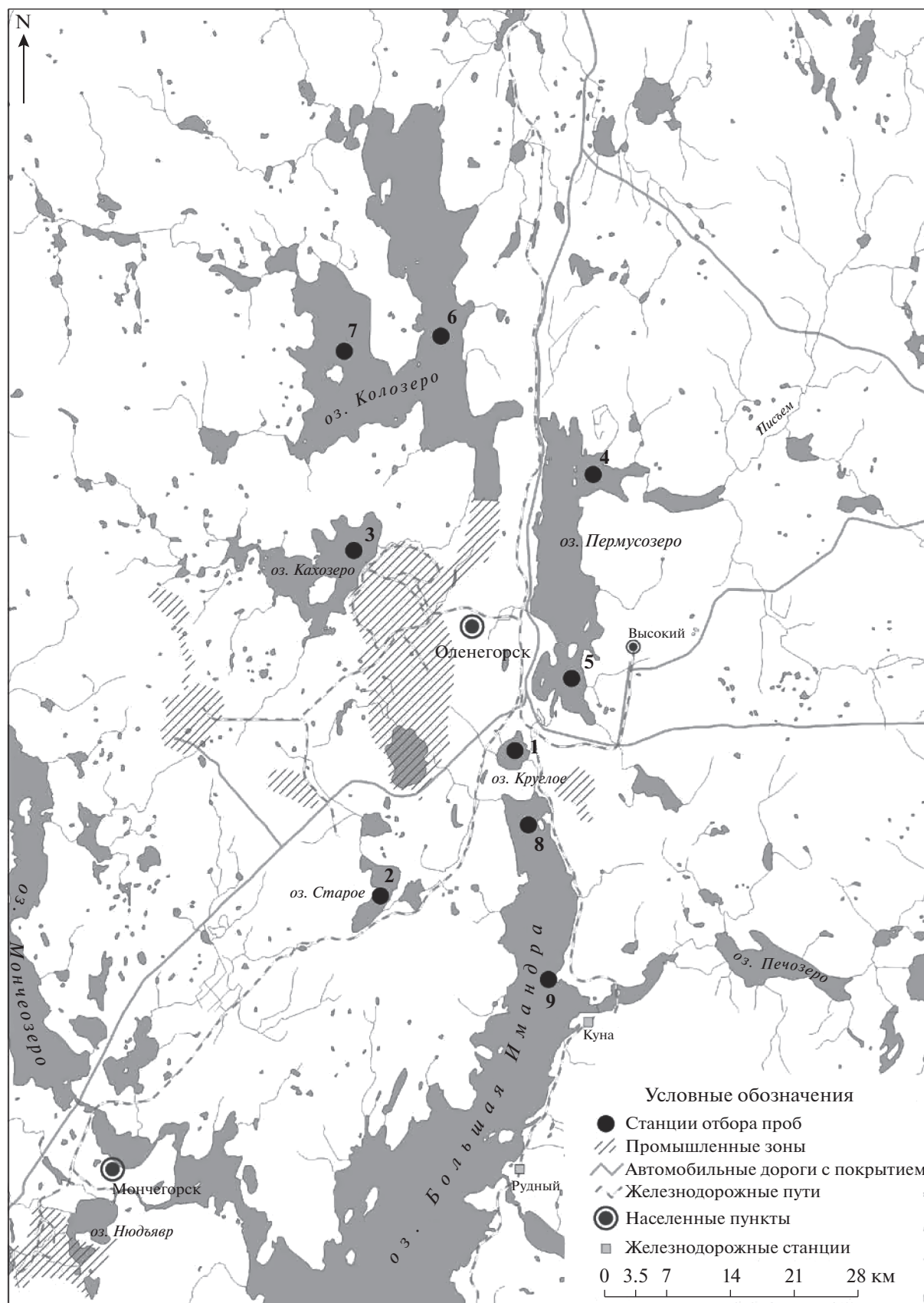


Рис. 1. Схема отбора проб на исследуемых водоемах. Номера станций на этом и рисунках 2 и 3 соответствуют порядковым номерам станций в таблицах.

ют фильтрационные воды из хвостохранилища АО “Олкон”. На южном берегу оз. Круглое расположен дачный поселок. Озеро Круглое также является одним из источников технической воды АО “Олкон”, которая используется для охлаждения, пылегашения и аспирации при проведении производственных работ, а также для водоснабжения близлежащих котельных. Источниками загрязнения озера оз. Колозеро являются хозяйственно-бытовые сточные воды г. Оленегорска и фильтрационные воды хвостохранилища АО “Олкон”, поступающие в южную часть водоема. Северная часть оз. Имандра подвержена влиянию промышленных стоков и атмосферных выбросов комбината “Североникель” и АО “Олкон”. Вблизи всех озер проходят автомобильные и железные дороги, в том числе магистральные, соединяющие Санкт-Петербург и Мурманск.

В геологическом строении района принимают участие метаморфический комплекс пород нижнего архея, интрузии верхнего архея и нижнего протерозоя, нерасчлененные интрузии протерозоя и рыхлые четвертичные отложения верхнего и современного отделов (Минеральные месторождения, 1981). Метаморфический комплекс представлен гнейсами биотитового, амфибол-биотитового и амфиболового состава, гранитогнейсами и амфиболитами. Гнейсы биотитовые составляют 40% объема вмещающих пород и к ним приурочены рудные тела железистых кварцитов. В районе разведано 13 железорудных месторождений, из которых 5 разрабатываются и 3 находятся в государственном резерве. Главным рудным минералом разрабатываемых месторождений является магнетит Fe_3O_4 (до 50%, в среднем 29%), второстепенным — гематит Fe_2O_3 (до 1.5%). В незначительных количествах присутствуют сульфиды — пирротин Fe_{1-x}S , пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , марказит FeS_2 . Из нерудных минералов помимо кварца, амфибола и пироксена в небольшом количестве присутствуют слюда, полевые шпаты, апатит, эпидот, гранат, сфен. Из полезных примесей в рудах присутствуют: Mn, V, Cr, Mo, содержание которых исчисляется тысячными и сотыми долями процента. По результатам анализов руды средние содержания вредных примесей следующие: Cu — 3.8×10^{-3} мас. %, Zn — 9.6×10^{-3} мас. %, Pb — 4.3×10^{-4} мас. %. Принимая во внимание химический состав руды и контактирующих горных пород, технологию добычи руды и ее обогащения, можно ожидать, что сточные воды (рудничные, фильтрационные отвалов и хвостохранилищ) могут содержать повышенные концентрации металлов, в том числе тяжелых (ТМ), сульфатов, ионов азотной группы, которые при поступлении в близлежащие водоемы могут изменить химический состав воды.

С целью оценки экологического состояния водных объектов Оленегорского района Мурманской области, находящихся в зоне влияния промышленной деятельности горно-металлургиче-

ских предприятий, ИППЭС КНЦ РАН проведены геохимические исследования воды и ДО озер (рис. 1). Пробы воды с поверхностного слоя (1 м от поверхности) и придонного слоя (1 м от дна) озер отбирались 2-х литровым пластиковым батометром в летне-осенний период 2010 г. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования института по единым методикам (Моисеенко и др., 2002; Руководство..., 1977). Результаты химического анализа воды с каждой станции усреднялись, и в дальнейшем интерпретация гидрохимической съемки проводилась с учетом усредненных результатов. Отбор проб ДО производился отборником колонок гравитационного типа из наиболее глубоких частей исследуемых озер, в зонах максимальной седиментации, в которых происходит непрерывное осаждение тончайших частиц, являющихся активными сорбентами загрязняющих веществ. При отборе соблюдалась ненарушенность отобранных колонок. Колонки ДО были разделены на слои по 1 см, помещены в полиэтиленовые контейнеры и отправлены в лабораторию для анализа, где они хранились при температуре 4°C до анализа. Первичная обработка проб ДО (высушивание, определение влажности, прокаливание и определение потерь при прокаливании) и определение содержания химических элементов (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Cr, As, Hg, Fe, Mn, Al, Na, K, Ca, Mg, Sr) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии проводились в лабораториях института. Контроль точности определения содержания химических элементов проводилось анализом стандартного образца L6M (проба ДО, Центр окружающей среды Финляндия (SYKE) 06/2008), а также участием в сравнительных испытаниях в рамках международной интеркалибрации (Intercomparison..., 2016). Методика отбора и химического анализа проб ДО подробно описана ранее (Даувальтер, 2012). Формы нахождения металлов в воде исследуемых озер были определены М.И. Дину (ГЕОХИ РАН) с помощью теоретической модели, представленной в (Дину, 2012, 2017; Моисеенко и др., 2013).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрохимия озер

В доиндустриальный период воды оз. Имандра и близлежащих озер характеризовались низкой минерализацией 20–30 мг/л, имели гидрокарбонатно-натриевый (за счет притоков, водосбор которых приурочен к Хибинскому щелочному массиву) или гидрокарбонатно-кальциевый (за счет поступления вод лесных рек) состав, водородный показатель (рН) находился в диапазоне от 6.4 до 7.2, в зависимости от сезона (Моисеенко и др., 2002).

С началом деятельности АО “Олкон” состав воды близлежащих водоемов претерпел значительные изменения. Значение рН воды исследуемых озер находится в пределах от 7.0 до 7.55, и максимальные значения (на границе между ней-

Таблица 2. Среднее содержание главных ионов в воде исследуемых озер, мг/л

Номера озер	Озеро, станция	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ΣM*
1	Круглое	7.17	2.86	1.35	3.59	0.95	16.7	2.74	3.03	31.2
2	Старое	7.55	18.13	5.24	5.33	2.34	30.2	33.28	6.13	100.5
3	Кахозеро	7.29	7.34	2.19	2.63	1.17	18.6	12.55	2.68	47.1
4	Пермусозеро, 1	7.03	2.44	1.22	4.93	0.73	13.5	2.54	5.74	31.1
5	Пермусозеро, 2	7.17	2.30	1.13	3.06	0.73	13.3	2.54	2.58	25.7
6	Колозеро, 1	7.47	9.24	2.57	3.56	2.94	26.4	18.85	2.85	66.4
7	Колозеро, 2	7.46	8.44	2.41	3.34	2.66	24.3	17.20	2.69	61.0
8	Б. Имандра, 1	7.31	3.63	1.18	10.82	1.97	19.7	15.98	4.74	58.0
9	Б. Имандра, 2	7.35	3.46	1.17	11.68	2.10	19.9	17.30	5.03	60.7

* Минерализация воды, мг/л.

тральными и слабощелочными) характерны для озер Старое и Колозеро, в которые поступают фильтрационные воды из хвостохранилища и отвалов АО “Олкон” (табл. 2). Минерализация воды значительно увеличилась в озерах Старое и Колозеро и губе Куреньга оз. Имандра до 100, 66 и 60 мг/л соответственно, в исследуемых озерах в среднем равна 54 мг/л. Изменился также и качественный состав воды этих озер — класс воды сменился с гидрокарбонатного на сульфатный в оз. Старое и губе Куреньга оз. Имандра, а в оз. Колозеро отношение эквивалентных концентраций $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ достигло 1.1. Изменение класса воды озер на сульфатный в этом районе было отмечено также исследованиями Базовой М.М. (2017). Источником повышенного поступления SO_4^{2-} являются сульфиды, входящие в состав железистых кварцитов, а также выбросы SO_2 комбината “Североникель” (Даувальтер и др., 2009). Значительно увеличилось отношение $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$ в озерах Старое и Колозеро до 4–5, в то время как в озерах Круглое и Пермусозеро, не затронутых влиянием стоков АО “Олкон”, это отношение находится в пределах от 0.3 до 0.7. Минерализация воды и соотношение главных ионов последних озер соответствуют природным значениям.

Катионный состав воды озер, загрязняемых стоками АО “Олкон”, отличается от состава других озер. Преобладающим катионом воды озер Старое, Колозеро и Кахозеро (загрязняется стоками с отвалов) является Ca^{2+} , в то время как в озерах Круглое и Пермусозеро — Na^+ . В губе Куреньга оз. Имандра преобладающим катионом является Na^+ , и здесь отмечено максимальное содержание этого катиона среди исследованных озер, что связано с поступлением сточных вод комбината “Североникель”, где в отстойнике, в который превратилось оз. Нюдъявр, для осаждения катионов ТМ повышают величину pH воды добавлением соды. В воде озер Старое и Колозеро зафиксировано максимальное для исследуемых озер содержание K^+ , что также связано с поступлением сточных вод из хвостохранилища. В этих озерах отношение между катионами щелочных ме-

таллов $[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]$, а также в оз. Кахозере, находится в пределах от 2 до 4, тогда как в других озерах соотношение этих катионов находится в пределах от 6 до 11. В водоемах, принимающих стоки Костомукшского КОГа, вода имеет необычный сульфатно-калийный состав, содержание иона K^+ там доходит до 50 мг/л, а SO_4^{2-} до 150 мг/л (Лозовик, Галахина, 2017). Вместе с тем соотношение суммы ионов щелочноземельных металлов к сумме ионов щелочных металлов в воде озер Старое, Кахозеро и Колозеро максимально среди исследуемых озер и находится в пределах от 3 до 4.5, в то время как в других озерах соотношение $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ меньше (0.5–1.4). Биотиты, входящие в состав гнейсов, к которым приурочены рудные тела железистых кварцитов, являются основными источниками поступления K^+ и Mg^{2+} в фильтрационные воды хвостохранилища и отвалов АО “Олкон”, амфиболы — ионов Ca^{2+} и Na^+ . Поэтому повышение содержания основных ионов и минерализации воды озер Старое, Кахозере и Колозеро вызвано поступлением фильтрационных вод хвостохранилищ и отвалов АО “Олкон”.

В воде оз. Старое зафиксировано максимальное содержание соединений азотной группы: нитрат-иона, аммоний-иона и общего азота (табл. 3), что связано с поступлением фильтрационных вод из отстойника и отвалов АО “Олкон”, на котором для проведения буровзрывных работ используют взрывчатые вещества, содержащие азотные соединения. Содержание NO_3^- в оз. Старое выше содержания Na^+ , K^+ , Cl^- в пересчете на эквивалентную концентрацию. Значительное увеличение содержания NO_3^- до 11 мгN/л зафиксировано в оз. Костомукшское, подверженном влиянию стоков одноименного комбината в Карелии (Лозовик, Галахина, 2017). В оз. Кахозеро, в которое поступают стоки с отвалов АО “Олкон”, содержание соединений азотной группы меньше в несколько раз, но значительно больше, чем в воде других озер, где содержание общего азота находится в диапазоне от 230 до 370 мкг/г, что сопоставимо с содержанием воды в озерах, расположенных в фоновых районах Мурманской области (Кашулин и др., 2012).

Таблица 3. Среднее содержание биогенных элементов и органических веществ в воде исследуемых озер

Номера озер	Озеро, станция	PO ₄ ³⁺	P _{общ.}	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	N _{общ.}	ПО*	C _{орг.} **	Si
		мкг/л					мг/л		
1	Круглое	1.5	14	8.5	9.0	266	6.73	6.7	2.87
2	Старое	1.3	5	4383	51.3	5443	4.36	4.9	1.85
3	Кахозеро	0.5	9	639	22.8	1309	6.14	6.2	0.65
4	Пермусозеро, 1	2.0	13	5.0	7.0	234	7.76	7.5	2.72
5	Пермусозеро, 2	1.5	15	1.3	4.5	366	6.99	6.9	2.66
6	Колозеро, 1	2.3	26	2.5	11.0	371	3.73	4.4	1.57
7	Колозеро, 2	1.5	12	0.3	20.0	306	3.84	4.5	1.33
8	Б. Имандра, 1	0.5	13	13.3	11.5	238	3.23	4.0	0.77
9	Б. Имандра, 2	0.5	14	10.0	9.3	232	2.36	3.4	0.58

* Перманганатная окисляемость; ** органический углерод.

Наибольшие величины показателей содержания органических веществ (перманганатная окисляемость ПО, органический углерод C_{орг.}) отмечены в воде озер, в меньшей степени подверженных влиянию деятельности горнопромышленного комплекса и сохранивших природное соотношение главных ионов и минерализацию, — Круглое и Пермусозеро, а также оз. Кахозеро, загрязняемое стоками с отвалов АО «Олкон» (табл. 3). Поступление загрязняющих веществ в составе фильтрационных вод отстойника привело к подавлению биологической продуктивности и уменьшению содержания органического вещества в озерах Старое и Колозеро, а также губе Куреньга оз. Имандра, в которых величины ПО и C_{орг.} в 1.5–3 раза меньше по сравнению с озерами Круглое и Пермусозеро. Подобное явление отмечается в водоемах, подверженных влиянию деятельности Костомукшского ГОК, что связывается с увеличением доли поступления техногенных вод с низким содержанием органических веществ по сравнению с водами притоков с водосборной территории (Лозовик, Галахина, 2017).

Характерной особенностью химического состава поверхностных вод Арктической зоны и Севера России является повышенные концентрации Fe, Al, Mn вследствие гумификации водосборов (Моисеенко и др., 2013). В воде оз. Пермусозера зафиксировано наибольшее содержание Fe (табл. 4), также как и наибольшее содержание органического материала, что может свидетельствовать о преобладающем нахождении Fe в составе коллоидных органических соединений (Никаноров, 2001). Fe является биологически активным элементом и может поступать в воду после химического выветривания подстилающих горных пород, а также с промышленными и хозяйственно бытовыми стоками (Моисеенко и др., 2002). Исследованиями (Родюшкин, 1995) получен следующий ряд способности металлов к комплексобразованию с органическими лигандами в поверхностных водах Кольского Севера — Fe (99%) > Cu (65%) > Al (30%) > Ni (25%) > Zn (10%) > Mn (<1%) > Sr (<1%), где в скобках указан %

форм, закомплексованных с органическим веществом, от общего содержания металла. Сходный ряд активности металлов в процессах комплексобразования для поверхностных вод Кольского Севера был получен исследованиями (Дину, 2012, 2017). Высокой способностью к комплексобразованию обладает Fe, что определяется его физико-химическими свойствами (радиусом ионов и зарядами, конфигурационными свойствами) (Моисеенко, 2015). Довольно высокое содержание Fe отмечено в воде озер Круглое и Кахозеро — более 60 мкг/л, в которых также как и в оз. Пермусозеро зафиксировано высокое содержание органического материала. Наименьшие концентрации Fe отмечаются в озерах, принимающих фильтрационные воды отстойников АО «Олкон», — Старое и Колозеро. В пользу того, что Fe находится главным образом в составе органо-минеральных соединений, говорит высокое значение коэффициента корреляции ($r = 0.82$) между концентрациями Fe и показателями содержания органического материала — ПО и C_{орг.}. Фильтрационные воды отстойников характеризуются низкими значениями pH, при которых растворимость железа резко увеличивается. Например, известно, что растворимость гидроксида трехвалентного железа при уменьшении pH с 8 до 6 увеличивается на четыре порядка (Беус и др., 1976). При поступлении фильтрационных вод в озеро со слабощелочными условиями (значения pH находятся в пределах от 7.46 до 7.55) и довольно высокими концентрациями растворенного кислорода (7 мгО/л) происходит окисление Fe, выпадение в осадок гидроксидов Fe(III) и поступление их в ДО (Даувальтер, Ильяшук, 2007). Таким образом, установлено, что, несмотря на поступление сточных вод железорудного производства, концентрации Fe в воде принимающих стоки озер наименьшие, что связывается с повышением величины pH воды озер, что снижает растворимость Fe, и с уменьшением содержания органического материала, так как Fe в воде исследуемых озер находится, главным образом, в составе органических лиганд Fe(III)—L, а также гидроксогрупп Fe(III)—ОН (рис. 2). Соеди-

Таблица 4. Среднее содержание микроэлементов в воде исследуемых озер, мкг/л

Номера озер	Озеро, станция	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Co	Zn	Sr	Cr
1	Круглое	21	63	46	2.2	1.2	0.27	0.58	37	0.30
2	Старое	23	16	3	5.1	5.4	0.38	0.93	113	0.23
3	Кахозеро	52	62	14	4.2	4.7	0.30	0.85	69	0.25
4	Пермусозеро, 1	35	114	29	2.0	1.3	<0.20	0.93	35	0.23
5	Пермусозеро, 2	23	81	38	2.2	1.4	0.20	1.45	33	0.28
6	Колозеро, 1	8	47	119	2.2	2.2	0.20	0.85	58	0.20
7	Колозеро, 2	9	13	34	3.3	2.1	0.20	1.28	56	0.20
8	Б. Имандра, 1	26	39	20	3.5	4.3	<0.20	0.65	50	0.25
9	Б. Имандра, 2	31	34	22	4.1	5.3	0.30	1.18	52	0.23

нения Fe(II) в озерах, принимающих стоки АО “Олкон”, находятся в малых концентрациях.

Наименьшая концентрация Mn, так же как и Fe, отмечена в оз. Старое, а в Колозере зафиксировано наибольшее содержание Mn (табл. 4). Вероятно, это связано с тем, что окисление растворенного Fe^{2+} до взвешенных окислов Fe^{3+} происходит быстрее, чем окисление Mn^{2+} до окислов Mn^{4+} (Даувальтер, Ильяшук, 2017). Поэтому в Колозере Mn, поступивший в составе фильтрационных вод, не успевает окислиться и выпасть в осадок в виде гидрооксидов. При значениях pH, характерных для поверхностных вод, окисление марганца протекает довольно медленно (Никаноров, 2001). Поэтому при попадании в водоемы Fe^{2+} и Mn^{2+} сначала идет окисление и осаждение Fe и лишь потом Mn. В то же время, восстановление окисленных форм Mn в ДО водоемов протекает легче, чем восстановление Fe (Никаноров, 2001). В исследуемых озерах более 90% Mn находится в степени окисления $2+$ и преимущественно образует комплексы с сульфогруппами SO_4^{2-} , хлорид-ионами Cl^- и гидроксогруппами OH^- (рис. 2). В Кахозере содержание Mn довольно низкое (14 мкг/л), в остальных озерах концентрации Mn находятся в пределах от 20 до 46 мкг/г.

Гнейсы биотитового и амфиболового состава содержат большое количество щелочноземельных металлов и Al, что сказалось в повышенных концентрациях не только главных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , но и Al и Sr в воде озер, в которые поступают фильтрационные воды отвалов и хвостохранилища АО “Олкон”. Наибольшее содержание Al зафиксировано в Кахозере (табл. 4), что связано с поступлением этого металла в составе сточных вод отвалов АО “Олкон”. В остальных озерах концентрации Al меньше или равно принятому условно-фоновому содержанию <30 мкг/л (Моисеенко и др., 2002). Только в воде ст. 4 Пермусозера эта величина незначительно превышена. В воде озер, принимающих стоки комбината, Al находится, главным образом, в составе гидроксогрупп $Al(III)-OH$ (80–90%), в других озерах — в составе органических лиганд $Al(III)-L$ (55–76%) (рис. 2).

Содержание Sr в воде озер Старое, Кахозеро и Колозеро равны 113, 69 и 57 мкг/л соответственно

(табл. 4). Довольно большое количество Sr зафиксировано в воде губы Куреньга оз. Б. Имандра, но здесь источником его поступления являются стоки с АО “Апатит”, где Sr входит в состав апатита. В воде озер Круглое и Пермусозеро содержание Sr в среднем равно 35 мкг/л. Значения коэффициента корреляции концентраций Sr с содержанием главных катионов щелочноземельных металлов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также соединений азотной группы, высокие ($r = 0.91-0.97$), что подтверждает вывод о их поступлении из одного источника.

В воде оз. Старое отмечены наибольшие содержания Ni, Cu и Co, поступающих в составе фильтрационных вод отвалов в результате окисления сульфидов, а также с атмосферными выбросами комбината “Североникель” (Базова, 2017; Даувальтер и др., 2009). Это озеро из всех исследуемых малых озер ближе всех расположено к комбинату. Похожие концентрации этих ТМ зафиксированы в воде Кахозера, а также губы Куреньга оз. Большая Имандра на ст. 9, что связано с поступлением этих металлов со стоками комбината “Североникель” из оз. Нюдяярв через Монче губу, в воде которой содержание Ni и Cu равно 34 и 12 мкг/л соответственно (Моисеенко и др., 2002). Довольно высокие значения коэффициента корреляции ($r = 0.54-0.78$) концентраций соединений азотной группы и Ni, Cu и Co, а также этих ТМ между собой ($r = 0.54-0.93$), говорят о подобном поведении этих элементов и соединений в гидрохимических условиях загрязнения стоками горно-рудного производства. Формы нахождения этих ТМ в воде исследуемых озер различны (рис. 2) — основная часть Cu (от 66 до 85%) находится в составе органических лиганд $Cu(II)-L$, что характеризует его как биофильный металл, тогда как Ni и Co — в составе гидроксогрупп $Ni(II)-OH$ и $Co(II)-OH$ (45–90 и 85–97% соответственно). Только в относительно незагрязненном оз. Круглое доля Ni, связанная с органическими лигандами, превышает количество этого металла в составе гидроксогрупп (55 и 45% соответственно). Цинк в воде исследуемых озер (за исключением Пермусозера) находится главным образом в составе гидроксогрупп $Zn(II)-OH$ (от 70 до 98%). В Пермусозере Zn преимущественно образует форму, связанную с органическими лигандами $Zn(II)-L$ (53–60%).

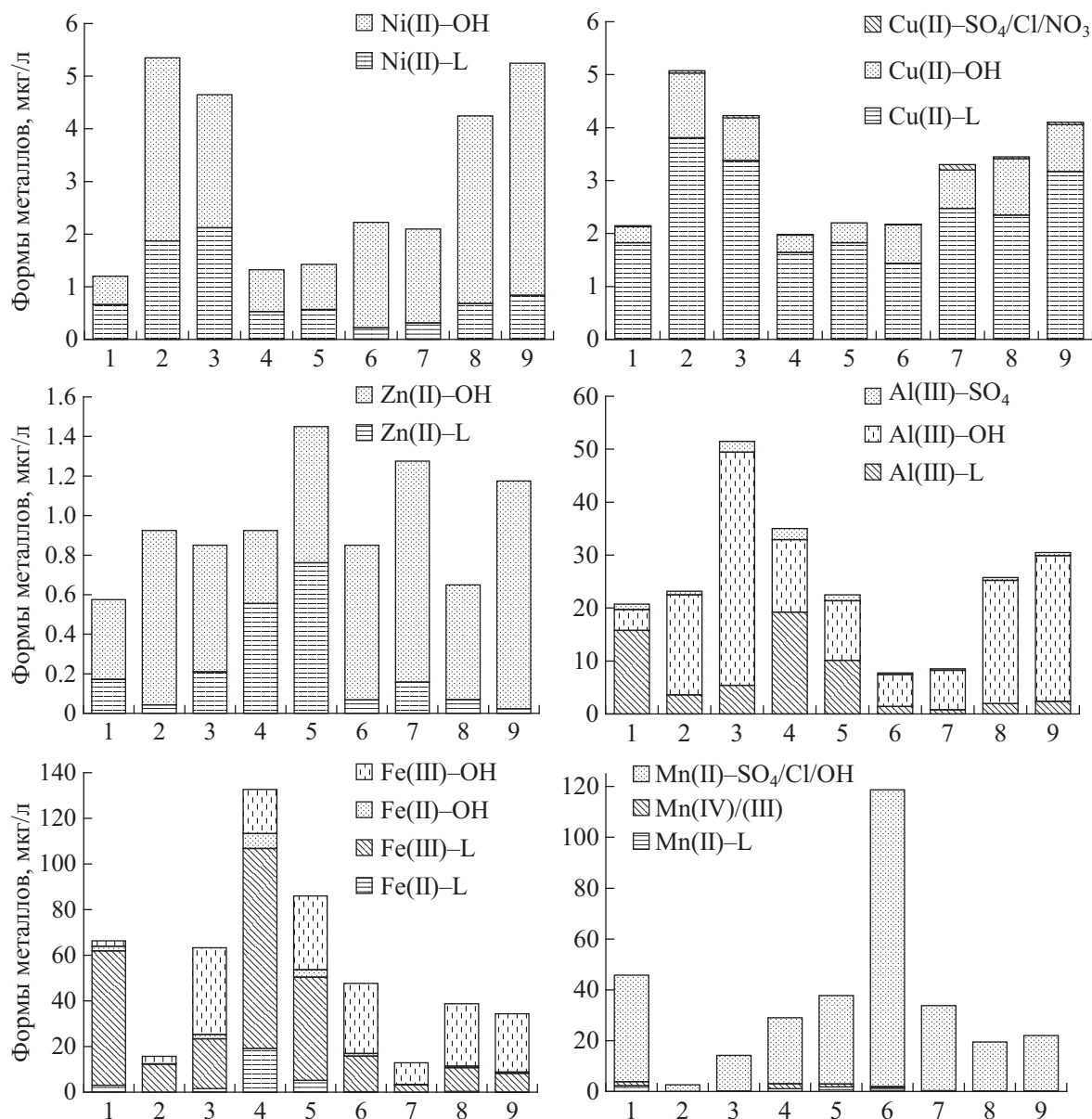


Рис. 2. Содержание форм нахождения металлов в воде исследуемых озер (1–9, см. рис. 1).

Химический состав донных отложений озер

Поверхностный слой ДО (0–1 см) характеризует современную нагрузку веществ на озеро, а глубокая часть колонки (обычно между 20 и 30 см) отражает природные фоновые концентрации, т.к. средние скорости осадконакопления в озерах Мурманской области довольно постоянны и находятся в пределах 0.7–1.6 мм/год (Даувальтер и др., 2015), поэтому слои на глубине 20–30 см образовались более 200 лет тому назад, до начала индустриального освоения региона.

В поверхностных слоях ДО исследуемых водоемов отмечается довольно значительное увеличение концентраций Cu, Ni, Co, Zn (рис. 3) по сравнению с фоновыми содержаниями, как это было отмечено в водоемах в зоне влияния атмосфер-

ных выбросов комбината “Североникель” (Даувальтер и др., 2010), находящегося на расстоянии около 20–40 км от исследуемых озер. Наибольшие содержания в ДО приоритетных для озер Мурманской области ТМ – Ni и Cu – отмечены в оз. Старое и губе Куреньга оз. Б. Имандра, так же как и наибольшие содержания этих ТМ в воде. В поверхностных слоях ДО губы Куреньга оз. Б. Имандра наблюдается снижение содержания Ni и Cu, что связано со снижением производства после кризиса в начале 90-х гг. прошлого века и проведением природоохранных мероприятий на комбинате “Североникель”. Заметное увеличение концентраций Ni и Cu отмечается на различной глубине от 5 до 10 см, что говорит о различных скоростях осадконакопления в исследуемых

озерах. В начале 60-х гг. прошлого века на комбинате “Североникель” стала использоваться Норильская руда, и было проведено расширение и реконструкция, в результате чего продукция предприятия увеличилась почти в 3 раза (Моисеенко и др., 2002). Учитывая, что с этого времени прошло более 50 лет, средняя скорость осадконакопления в исследуемых озерах будет находиться в диапазоне от 1 до 2 мм/год, что совпадает с ранее проведенным датированием ДО озер Мурманской области (Даувальтер и др., 2015). Подобные закономерности обнаружены в распределении Co и Zn в ДО исследуемых водоемов (рис. 3). Коэффициенты загрязнения (C_f — отношение концентрации элемента в поверхностном 1-см слое ДО к содержанию этого элемента в самой нижней части колонки, определяемого как фоновое (Håkanson, 1980)) наибольшие для Ni и Cu и находятся в диапазоне 4.6–37.2 и 3.5–19.6 соответственно; для Co и Zn несколько меньше — до 7.6 и до 2.5 соответственно (табл. 5).

Халькофильные высокотоксичные элементы Cd, Pb, As и Hg в последние десятилетия рассматриваются многими экологами (например, Расуна, Расуна, 2001) как глобальные элементы-загрязнители. В поверхностных слоях ДО исследуемых озер отмечено довольно значительное превышение фоновых концентраций халькофильных элементов: для Cd — от 1.5 до 12.1 раза, для Pb — от 3.0 до 11.6 раза, для As — от 3.4 до 14.8 раза, для Hg — от 2.1 до 7.0 раза (табл. 5). Поэтому эти чрезвычайно токсичные в повышенных концентрациях элементы можно отметить в качестве основных загрязняющих элементов, наряду с Ni и Cu. Практически во всех водоемах отмечено снижение содержаний Pb в поверхностных 1–2 см ДО, что может быть связано как со снижением производства ТМ после распада СССР, так и со снижением глобального выброса Pb в последние десятилетия. Возможно, основной причиной снижения содержания Pb в последние годы является запрещение использования этилированного бензина вначале в европейских странах, а затем и в России. Распределение содержания Pb в ДО озер Старое и Пермусозеро совпадает, что может говорить, во-первых, об одинаковых скоростях осадконакопления в этих озерах, а, во-вторых, о подобных путях поступления Pb в ДО (рис. 3). Аналогичное снижение содержания Pb, после многократного увеличения в последние столетия, зафиксировано в ДО озер севера Швеции (Renberg et al., 2002). Начало снижения содержания Pb датируется 80-ми годами прошлого века, что совпадает с уменьшением использования этилированного бензина. Увеличение содержания As в верхних 3–4 см ДО исследуемых озер (рис. 3) связано с загрязнением водосборов озер выбросами комбината “Североникель”, так как там перерабатывают медно-никелевые сульфидные руды, в состав которых входит минерал кобальтин (Co,Ni)AsS (Gregurek et al., 1999). Совпадение профилей распределения As в ДО

оз. Старое и губы Куреньга оз. Б. Имандра подтверждает это предположение. Зафиксировано значительное увеличение в поверхностном 5–10 см слое ДО исследуемых озер концентраций высокотоксичного халькофильного металла Hg (рис. 3). Установлено, что Hg поступает в оз. Имандра в результате деятельности предприятий апатитонелефинового и медно-никелевого производств (Dauvalter, Kashulin, 2018). Увеличение содержания Hg в ДО оз. Имандра связано с тем, что при проведении горновзрывных работ при разработке апатитонелефиновых, медно-никелевых и железорудных месторождений в капсулах-детонаторах использовалась гремучая ртуть (ртутная соль фульминовой (гремучей) кислоты $Hg(CNO)_2$). Максимальное содержание Hg в ДО оз. Имандра на 2 порядка больше фоновых концентраций в ДО. Рассчитано, что масса накопленной в ДО оз. Имандра Hg составляет более 2.2 т. Более половины этого количества Hg (около 1.3 т) накоплено в южной части плеса Большая Имандра, а в северной части плеса — около полутонны. Таким образом, в плесе Большая Имандра в ДО находится более $\frac{3}{4}$ от общего количества накопленного высокотоксичного металла (Dauvalter, Kashulin, 2018). Общей закономерностью для всех халькофильных элементов (Cd, Pb, As и Hg) является то, что заметный рост их содержания зафиксирован на больших глубинах, чем приоритетных для Мурманской области загрязняющих ТМ (Cu, Ni, Co). Это подтверждает глобальный характер загрязнения халькофильными элементами Евро-Арктической зоны (Расуна, Расуна, 2001), заметное увеличение которыми датируется XIX в. (Даувальтер и др., 2015), т.е. до промышленного освоения территории Мурманской области.

Наибольшее значение степени загрязнения (C_d), рассчитанной как сумма коэффициентов загрязнения восьми ТМ (Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Hg и As), отмечено в оз. Старое, расположенном в 9 км на юг от г. Оленегорск (табл. 5). На западном берегу оз. Старое расположены отвалы Оленегорского горно-обогательного комбината ОАО “Олкон”, стоки с которых вносят значительный вклад в загрязнение озера. На втором месте по степени загрязнения стоит губа Куреньга плеса Большая Имандра, долгое время загрязняемая стоками и выбросами комбината “Североникель”, а также ОАО “Олкон”. Пермусозеро, являющееся источником питьевого водоснабжения г. Оленегорска и ОАО “Олкон”, также интенсивно загрязняется, о чем свидетельствуют высокие значения степени загрязнения. Остальные исследуемые озера характеризуются высокими значениями степени загрязнения (согласно классификации (Håkanson, 1980) $C_d > 32$), кроме оз. Круглое.

Максимальные содержания Mn (в разы превышающие кларковые и фоновые) в толще ДО большинства исследуемых озер (за исключением оз. Круглое и губы Куреньга плеса Большая Имандра) приурочены к поверхностному 1-см

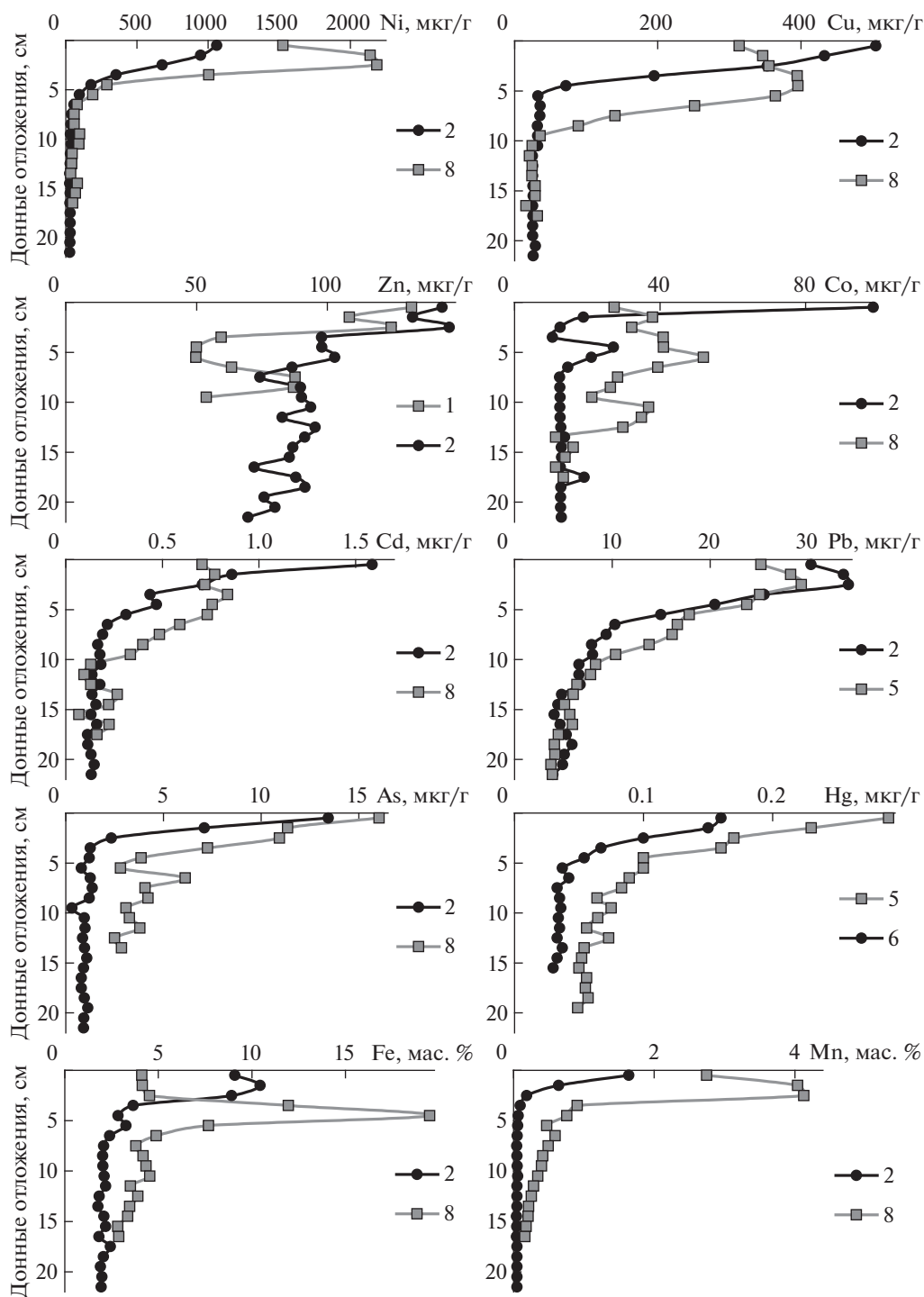


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций металлов в толще донных отложений исследуемых озер (см. рис. 1).

слою, тогда как для Fe зафиксированы подповерхностные максимумы (рис. 3). Вероятно, это вызвано тем, что смена окислительных условий на восстановительные происходит именно в этом верхнем слое, и, восстановление плохо растворимых оксидов Mn^{4+} до более растворимого иона Mn^{2+} происходит при более высоком редокс-потенциале (т.е. при более высоких концентрациях

растворенного O_2), чем восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} (Даувальтер, Ильяшук, 2007). Следовательно, максимальные содержания Fe (превышающие кларковые и фоновые) в ДО могут отмечаться и на большей глубине, т.е. в условиях более низкого значения Eh (при низких концентрациях растворенного O_2). Подобная закономерность была отмечена в ДО озерно-речной системы озе-

Таблица 5. Концентрации ТМ в поверхностных (0–1 см) и фоновых слоях (вторая строка для каждого озера) ДО (в мкг/г), значения коэффициентов (C_f) и степени (C_d) загрязнения исследуемых озер

Номера озер	Озеро	Слой, см	Cu	Ni	Zn	Co	Cd	Pb	As	Hg	C_d
1	Круглое	0–1	144	198	132	22	0.20	14.1	4.22	0.100	—
		9–10	41	43	54	16	0.05	4.7	1.24	0.021	—
		C_f	3.5	4.6	2.5	14	4.2	3.0	3.4	4.8	27.3
2	Старое	0–1	505	1060	144	99	1.59	30.3	13.4	0.087	—
		21–22	26	29	70	13	0.13	3.9	0.91	0.017	—
		C_f	19.6	37.2	2.1	76	12.1	7.7	14.8	5.1	106.1
3	Кахозеро	0–1	266	444	75	21	0.47	13.1	4.56	0.040	—
		17–18	31	48	82	10	0.13	1.5	0.56	0.031	—
		C_f	8.5	9.2	0.9	20	3.5	8.9	8.1	1.3	42.4
4	Пермусозеро, 1	0–1	151	286	154	29	0.33	21.8	4.42	0.160	—
		20–21	13	20	100	10	0.12	2.9	0.82	0.023	—
		C_f	11.2	14.6	1.5	30	2.9	7.5	5.4	7.0	53.1
5	Пермусозеро, 2	0–1	197	264	219	25	0.58	25.2	8.04	0.290	—
		21–22	16	30	160	22	0.21	3.9	0.96	0.049	—
		C_f	12.3	8.8	1.4	12	2.8	6.5	8.4	5.9	47.3
6	Колозеро, 1	0–1	266	444	75	21	0.47	13.1	3.98	0.160	—
		17–18	31	48	82	10	0.13	1.5	0.86	0.030	—
		C_f	8.5	9.2	0.9	20	3.5	8.9	4.6	5.3	43.0
7	Колозеро, 2	0–1	246	404	119	38	0.22	24.6	9.03	0.117	—
		16–17	54	74	207	25	0.15	2.1	1.07	0.028	—
		C_f	4.6	5.5	0.6	15	1.5	11.6	8.4	4.2	38.0
8	Б. Имандра, 1	0–1	260	1525	116	28	0.58	14.9	10.86	0.079	—
		16–17	25	49	154	15	0.20	2.2	2.32	0.025	—
		C_f	10.4	31.1	0.8	18	3.0	6.8	4.7	3.2	61.6
9	Б. Имандра, 2	0–1	314	1521	92	27	0.71	13.4	16.04	0.098	—
		17–18	32	55	128	13	0.16	3.5	2.86	0.047	—
		C_f	9.8	27.5	0.7	20	4.4	3.9	5.6	2.1	56.0

ро Инари—река Пасвик, находящейся на приграничной территории России, Норвегии и Финляндии (Даувальтер, Кашулин, 2018), в оз. Чуна водосбора озера Имандра (Даувальтер, Ильяшук, 2007) и в оз. Кутсасъярви, северная Швеция (Малиновский и др., 2005). Чем лучше придонные слои воды и поверхностные слои ДО снабжаются кислородом, тем на большей глубине ДО происходит отложение трудно растворимых оксидов Fe^{3+} (Даувальтер, Ильяшук, 2007). Увеличение концентраций Fe в подповерхностных слоях ДО связано с процессами молекулярной диффузии растворенных форм Fe^{2+} из нижележащих ДО, характеризующихся анаэробными условиями и обладающих восстановительным потенциалом, вверх к контакту с окисленной зоной водной толщи, где они, окисляясь, вновь теряют подвижность и обогащают поверхностный окисленный слой. Ниже, в условиях восстановительной обстановки, происходит образование фрамбоидального пирита FeS_2 , как это происходит в озерах Имандра и Ньюдьявр (Нерадовский и др., 2009), DV-09 на о-ве Девон, входящего в состав Канадского Арктического архипелага (Outridge et al., 2005), озерах Урала (Масленникова и др., 2014) и т.д.

Наименьшие фоновые содержания Mn и Fe обнаружены в озерах, принимающих стоки отва-

лов и хвостохранилищ ОАО “Олкон”, — Старое, Кахозеро, станции Колозеро-1 (примерно 0.04 и 2% для Mn и Fe соответственно). В поверхностных слоях ДО оз. Старое происходит многократное увеличение содержания Mn и Fe в результате поступления стоков ОАО “Олкон”, и их концентрации возрастают до 1.6 и 10.4% соответственно. Наибольшие концентрации Mn и Fe среди проанализированных ДО исследованных озер зафиксированы на станции Колозеро-2 — 4.5% в слое 1–2 см и 23.2% в слое 4–5 см соответственно. В ДО этой акватории Колозеро возможно образование железомарганцевых конкреций, как в оз. Имандра (Даувальтер, Ильяшук, 2007). В ДО губы Куреньга (станция Б. Имандра — 1) концентрации Mn и Fe немного меньше — 4.1% в слое 2–3 см и 19.5% в слое 4–5 см.

Таким образом, установлено, что содержание Mn и Fe в поверхностных слоях ДО озер, принимающих стоки железорудного производства, наибольшие, намного превышающие фоновые содержания (в ДО оз. Старое в 40 раз по Mn). Содержание Mn и Fe в воде этих озер, как было отмечено выше, наоборот, наименьшие, что связано с их формами нахождения в водной толще (рис. 2).

В содержании других ТМ в ДО исследованных озер проявляется зависимость concentra-

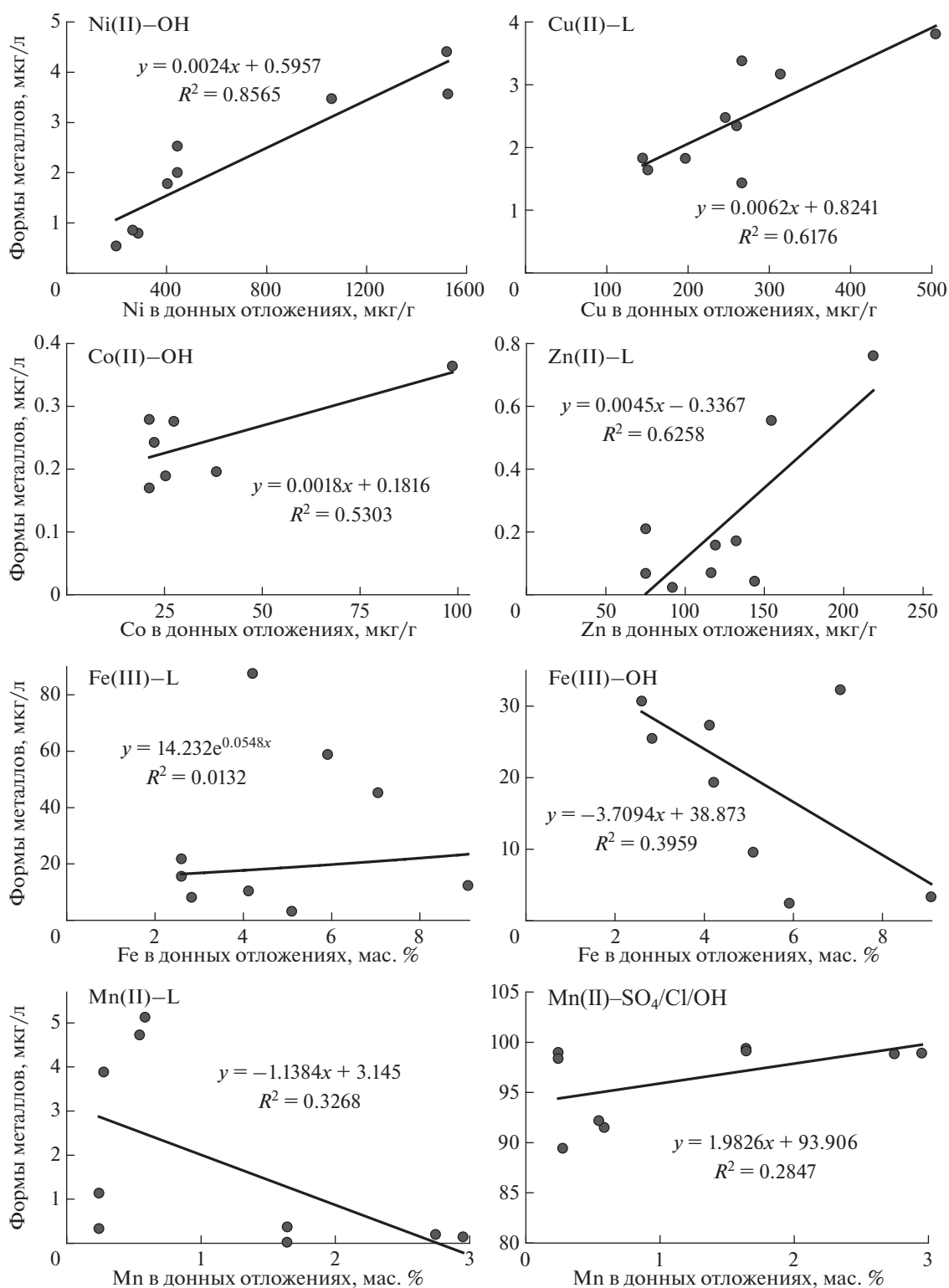


Рис. 4. Регрессионные зависимости концентраций металлов в донных отложениях от форм их содержания в воде.

ций от преимущественной формы нахождения в водной толще (рис. 4). Ni и Co преимущественно находятся в составе гидроксогрупп Ni(II)–OH и Co(II)–OH, Cu – органических лиганд Cu(II)–L. Для Zn выявлена достоверная зависи-

мость содержания в ДО и в составе органических лиганд Zn(II)–L, хотя Zn находится в воде исследуемых озер (за исключением Колозера) главным образом в составе гидроксогрупп Zn(II)–OH (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С началом деятельности АО “Олкон”, одного из крупнейших предприятий Евро-Арктического региона и самого северного в России производителя железорудного сырья, состав воды водоемов, принимающих фильтрационные воды хвостохранилища и отвалов, претерпел значительные изменения. Увеличилась минерализация и значения pH воды загрязняемых стоками комбината озер. Изменился качественный состав воды этих озер — класс воды сменился с гидрокарбонатного на сульфатный. В загрязняемых стоками комбината озерах отношение $[Na^+]/[K^+]$ находится в пределах от 2 до 4 и отношение $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[Na^+ + K^+]$ — от 3 до 4,5, тогда как в других озерах эти отношения — от 6 до 11 и от 0,5 до 1,4 соответственно.

В воде озер, загрязняемых стоками комбината, зафиксировано увеличение содержания соединений азотной группы, что связано с использованием взрывчатых веществ при проведении буровзрывных работ. Содержание NO_3^- в загрязняемых озерах выше содержания главных ионов Na^+ , K^+ , Cl^- в пересчете на эквивалентную концентрацию. Поступление загрязняющих веществ в составе сточных вод привело к подавлению биологической продуктивности и уменьшению содержания органического вещества в воде озер.

В воде озер, принимающих стоки железорудного производства, зафиксированы наибольшие содержания Ni, Cu, Co, Al и Sr. Несмотря на поступление сточных вод железорудного производства, концентрации Fe в этих озерах наименьшие, что связывается с повышением величины pH воды озер, что снижает растворимость Fe, и с уменьшением содержания органического материала, так как Fe в воде исследуемых озер находится, главным образом, в составе органических лиганд $Fe(III)-L$. В исследуемых озерах Mn находится в основном в степени окисления 2+ и преимущественно образует комплексы с сульфогруппами SO_4^{2-} , хлорид-ионами Cl^- и гидроксогруппами OH^- . В воде озер, принимающих стоки комбината, Al находится, главным образом, в составе гидроксогрупп $Al(III)-OH$, в других озерах — в составе органических лиганд $Al(III)-L$. Формы нахождения ТМ в воде исследуемых озер различны — основная часть Cu находится в составе органических лиганд $Cu(II)-L$, что характеризует его как биофильный металл, тогда как Ni, Co и Zn — в составе гидроксогрупп $Ni(II)-OH$, $Co(II)-OH$ и $Zn(II)-OH$.

Согласно результатам исследований химического состава ДО все исследуемые озера испытывают интенсивное антропогенное загрязнение, особенно озера, принимающие стоки комбината. В поверхностных слоях ДО исследуемых водоемов происходит значительное увеличение концентраций всех исследуемых ТМ. Высокие величины коэффициента загрязнения (C_d) зафиксированы в озерах, загрязняемых стоками комбината. Наи-

большее значение степени загрязнения (C_d), рассчитанной как сумма коэффициентов загрязнения восьми ТМ, отмечено в оз. Старое, на берегу которого расположены отвалы АО “Олкон”. На втором месте по степени загрязнения стоит губа Куреньга плеса Большая Имандра, долгое время загрязняемая стоками и выбросами комбината “Североникель” и АО “Олкон”. Остальные исследуемые озера (кроме оз. Круглое) также характеризуются высокими значениями степени загрязнения. В содержании ТМ в ДО исследованных озер проявляется зависимость концентраций металлов от преимущественной формы их нахождения в водной толще — $Ni(II)-OH$, $Co(II)-OH$ и $Cu(II)-L$.

Автор благодарит с. н. с., к. х. н. М.И. Дину (ГЕОХИ РАН) за определение форм нахождения металлов в воде исследуемых озер, а также сотрудников лаборатории водных экосистем ИППЭС КНЦ РАН за выполнение полевых работ и химических анализов.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (полевые работы) и частично поддержана из средств грантов РФФИ №№ 18-05-60125 (химический анализ) и 18-05-00897 и РНФ № 19-77-10007 (определение форм нахождения металлов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Атлас Мурманской области (1971). Мурманск, 33 с.
- Базова М.М. (2017) Особенности формирования элементного состава вод Кольского Севера в условиях функционирования горнорудных производств. *Геохимия* (1), 92–106.
- Bazova M.M. (2017) Specifics of the elemental composition of waters in environments with operating mining and ore-processing plants in the Kola North. *Geochem. Int.* 55(1), 131–143.
- Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. (1976) *Геохимия окружающей среды*. М.: Недра, 248 с.
- Даувальтер В.А. (2012) Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та, 242 с.
- Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П. (2007) Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита. *Геохимия* (6), 680–684.
- Dauvalter V.A., Ilyashuk B.P. (2007) Conditions of formation of ferromanganese nodules in the bottom sediments of lakes in the Baltic Shield. *Geochem. Int.* 45(6), 615–619.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Салтан Н.В., Семенов Е.Н. (2009) Химический состав поверхностных вод в зоне влияния комбината “Североникель”. *Геохимия* (6), 628–646.
- Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Saltan N.V., Semenov E.N. (2009) The Chemical Composition of Surface Water in the Influence Zone of the Severonikel Smelter. *Geochem. Int.* 47(6), 592–610.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С. (2010) Химический состав донных отложений озер в зоне влияния атмосферных выбросов комбината “Североникель”. *Геохимия* (11), 1224–1229.
- Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Kashulin N.A., Sandimirov S.S. (2010) Chemical Composition of Bottom Sedimentary Deposits in Lakes in the Zone Impacted by Atmo-

- spheric Emissions from the Severonickel Plant. *Geochem. Int.* **48**(11), 1148–1153.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б. (2015) Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия. *Труды Карельского научного центра РАН* **9**, 62–75.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2018) Оценка экологического состояния Арктической пресноводной системы по результатам исследований содержания тяжелых металлов в донных отложениях. *Геохимия* (8), 805–819.
- Dauvalter V.A., Kashulin N.A. (2018) Assessment of the Ecological State of the Arctic Freshwater System Based on Concentrations of Heavy Metals in the Bottom Sediments. *Geochem. Int.* **56**(8), 842–856.
- Дину М.И. (2012) Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах. Тюмень: Изд-во: ТюмГУ, 167 с.
- Дину М.И. (2017) Формирование органических веществ гумусовой природы и их биосферные функции. *Геохимия* (10), 917–933.
- Dinu M.I. (2017) Formation of organic substances of humus nature and their biospheric properties. *Geochem. Int.* **55**(10), 911–926.
- Калабин Г.В., Воробьев А.Е., Джаниянц А.В., Салазкин М.Г. (2002) Исследование техногенного воздействия железорудных карьеров Европейской части России на окружающую среду. *Горный информационно-аналитический бюллетень* **12**, 8–13.
- Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Вандыш О.И., Валькова С.А. (2012) Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Белого моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН. Ч. 1, 221 с. Ч. 2, 235 с.
- Колмыков С.Н. (2008) Гидрохимический анализ состояния рек, подверженных влиянию горнодобывающей промышленности на территории Белгородской области. Автореф. на соиск. уч. ст. канд. геогр. наук. Белгород, 23 с.
- Ларичев Л.Н., Ческидов В.В. (2012) Изучение поведения и форм фиксации элементов-загрязнителей в донных отложениях поверхностных водных объектов горного отвода Лебединского ГОКа. *Горный информационно-аналитический бюллетень* **11**, 286–299.
- Лозовик П.А., Галахина Н.Е. (2017) Изменение химического состава воды системы р. Кенти в результате техногенного влияния. *Труды Карельского научного центра РАН* **3**, 21–35.
- Масленникова А.В., Удачин В.Н., Дерягин В.В. (2014) *Палеоэкология и геохимия озерной седиментации голоцена Урала*. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 136 с.
- Малиновский Д.Н., Родюшкин И.В., Щербаклова Е.П., Понтер К., Оландер В., Ингри Ю. (2005) Фракционирование изотопов Fe в результате окислительно-восстановительных процессов в водоеме. *Геохимия* (8), 878–885.
- Malinovsky D.N., Rodyushkin I.V., Shcherbakova E.P., Ponter C., Öhländer B., Ingri J. (2005) Fractionation of Fe isotopes as a result of redox processes in a basin. *Geochem. Int.* **43**(8), 797–803.
- Минеральные месторождения (1981) Отв. ред. Смирнов В.И. М.: Недра, 182 с.
- Моисеенко Т.И. (2015) Влияние геохимических факторов водной среды на биоаккумуляцию металлов в организме рыб. *Геохимия* (3), 222–233.
- Moiseenko T.I. (2015) Impact of geochemical factors of aquatic environment on the metal bioaccumulation in fish. *Geochem. Int.* **53**(3), 213–223.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (2002) *Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра*. М.: Наука, 487 с.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2010) *Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды*. М.: Наука, 268 с.
- Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. (2013) Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава. *Водные ресурсы* **40**(4), 375–385.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. (2013) Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. *Water Resources* **40**(4), 407–416.
- Нерадовский Ю.Н., Даувальтер В.А., Савченко Е.Э. (2009) Генезис фрамбоидального пирита в современных осадках озер (Кольский п-ов). *Записки Российской минералогического общества* **6**, 50–55.
- Никаноров А.М. (2001) *Гидрохимия*. СПб: Гидрометеоздат, 444 с.
- Оленегорский ГОК. Электронный ресурс: <http://olcon.ru/> Последнее обращение 02.11.2018.
- Попков Р.А. (2008) Влияние Михайловского горно-промышленного комплекса КМА на водные ресурсы. Автореф. на соиск. уч. ст. канд. геогр. наук. Курск, 24 с.
- Родюшкин И.В. (1995) Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера. Дисс. соиск. уч. степени канд. геогр. наук. С.-П.: Ин-т Озероведения, 161 с.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши* (1977). Л.: Гидрометеоздат, 511 с.
- Dauvalter V.A., Kashulin N.A. (2018) Mercury pollution of Lake Imandra sediments, Murmansk Region, Russia. *Int. J. Env. Res.* **12**(6), 939–953.
- Gregurek D., Melcher F., Pavlov V.A., Reimann C., Stumpf E.F. (1999) Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Miner. Petrol.* **65**, 87–111.
- Håkanson L. (1980) An ecological risk index for aquatic pollution control — a sedimentological approach. *Water Res.* **14**, 975–1001.
- Intercomparison—2016 (2016) 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, 72 p.
- Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Valkova S.A., Vandysh O.I., Terentjev P.M., Kashulin A.N. (2017) Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region, Russia. *J. Environ. Sci. Heal. A.* **52**(9), 921–929.
- Outridge P.M., Stern G.A., Hamilton P.B., Percival J.B., McNeely R., Lockhart W.L. (2005) Trace metal profiles in the varved sediment of an Arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **69**(20), 4881–4894.
- <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.009>
- Pacyna J.M., Pacyna E.G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace elements to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* **4**, 269–298.
- Renberg I., Brännvall M.-L., Bindler R., Emteryd O. (2002) Stable lead isotopes and lake sediments — a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Sci. Total Environ.* **292**, 45–54.