

МИГРАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ОЗЕР СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

© 2021 г. М. М. Базова^a, *, Т. И. Моисеенко^a, **

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mm.bazova@yandex.ru

**e-mail: moiseenko.ti@gmail.com

Поступила в редакцию 12.07.2020 г.

После доработки 22.10.2020 г.

Принята к публикации 14.11.2020 г.

Рассмотрены особенности распределения и миграции элементов в природных водах северо-запада России в зависимости от геохимических особенностей водосборов и антропогенного загрязнения. Воды малых озер преимущественного атмосферного питания отражают атмосферные выпадения металлов на водосборы. Общей чертой микроэлементного состава вод северо-запада России являются повышенные содержания Cu, Ni, Cd, Mo, Sb, Pb, V, обусловленные геологическими особенностями водосборов и дымовыми выбросами горно-металлургических предприятий. Было показано, что в водах озер Кольского Севера высокое обогащение вод Cd, V, Ni связано с последствиями выбросов предприятий цветной металлургии. В водах озер Республики Карелия антропогенное обогащение вод Cu, Ni, Mn, Zn, Pb, As связано с последствиями выбросов ГОК “Карельский Ока-тыш”. В воде озер, расположенных в юго-западной части Архангельской области значительное обогащение вод Mn, As, V связано с геохимическими особенностями водосборов. Факторами, определяющими миграционную активность элементов, являются геохимические и ландшафтные условия водосборов, локальные выбросы горнометаллургических и горно-обогатительных комбинатов, а также последствия добычи руд.

Ключевые слова: озера, аэротехногенное загрязнение, руды, микроэлементы, факторный анализ, коэффициент обогащения

DOI: 10.31857/S0016752521100022

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения природных вод тяжелыми металлами актуальна в современных условиях интенсивных антропогенных нагрузок. Металлы попадают в атмосферу и водные объекты в результате природных и антропогенных процессов, протекающих как на поверхности Земли, так и в ее недрах. Изменение природных условий, таких как химическое выветривание и эрозия, являются основными источниками попадания тяжелых металлов в окружающую среду. Поступление элементов в окружающую среду в районах функционирования горнопромышленных предприятий представляет собой потенциальную экологическую опасность во всем мире (Lee, 2003; Navarro et al. 2004; Sun et al., 2006; Moreno et al., 2007; Chopin, Alloway, 2007; Moiseenko, 2017). Последствия для окружающей среды, связанные с деятельностью таких предприятий актуальны для промышленных центров Европейского Севера России, где техногенные воздействия проявляются в большей мере вследствие загрязнения вод су-

ши химическими элементами и их ассоциациями (Евсеев, Красовская, 1996; Российская Арктика, 1996; Гордеев и др., 2011; Krasovskaya et al., 2009). Источниками загрязнения могут быть рудные залежи и первичные ореолы рассеяния рудных и сопутствующих элементов. Загрязнение природных вод токсичными элементами представляет угрозу здоровью населения и является неотъемлемой частью геохимического цикла металлов, происходящего на водосборе и в водоеме (Перельман, 1989; Никаноров, Жулидов, 1991; Глазовская, 1998; Moiseenko et al., 2019). В районах Северо-запада Европейской территории России (ЕТР) актуальным является исследование загрязнения природных вод тяжелыми металлами.

Целью работы было исследовать особенности распределения и миграционную активность элементов в озерах Северо-запада ЕТР в зависимости от геохимических особенностей региона и антропогенного загрязнения; выявить вклад антропогенных источников рассеивания в геохимию природных вод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика районов исследования

Исследованные озера Кольского Севера приурочены к районам распространения магматических и метаморфических пород Балтийского щита, которые охватывают тундровый и таежный регионы. В исследования включались озера, не подверженные каким-либо прямым источникам загрязнения, площадь водного зеркала которых не более 20 км². Чтобы свести к минимуму влияние межгодовых и сезонных вариаций, отбор проб проводился в сжатый временной интервал позднего осеннего охлаждения, когда вегетационные процессы незначительны, устанавливается гомотермия и отсутствует стратификация. В исследования не включались озера, в которые осуществлялось непосредственное поступление сточных вод (Henriksen et al., 1998; Moiseenko et al., 2013).

На рис. 1 представлена карта-схема исследованных озер и полезные ископаемые, которые характерны для выделенных субрегионов. Нами выделено 8 субрегионов. На территории рассматриваемых субрегионов можно выделить наиболее крупные города, в которых расположены промышленные предприятия, а также месторождения полезных ископаемых (Пожиленко и др., 2002; Голубев и др., 2011; Щипцов, Иващенко 2018; Щипцов, 2018):

I. пгт. Никель, г. Заполярный (ОАО “ГМК Печенганикель”) — добыча и переработка медно-никелевых руд

II. г. Мончегорск (ОАО ГМК “Североникель”) — выплавка медно-никелевых руд, г. Оленегорск (ОАО “Олкон”) — добыча и переработка железных руд.

III. Промышленные предприятия отсутствуют.

IV. г. Кировск (АО “Апатиты”) — добыча и переработка апатит-нефелиновых руд.

V. г. Костомукша (ГОК “Карельский Окатыш”) — добыча и переработка железных руд, пгт. Надвоицы (ОАО “НАЗ”) — добыча алюминиевых руд. Исследованные озера расположены в 3 зонах: в 5-ти км от горно-обогатительного комбината “Карельский Окатыш”, где основными загрязнителями являются Fe, Ni, Cr, Mn, Pb, Sb, Zn, Cu, As, Co; от 5 до 30 км от предприятия — в зоне умеренного загрязнения; более 30 км — в зоне низкого загрязнения. Также на территории субрегиона есть молибденовая формация, характеризующаяся повышенными содержаниями As, Pb, Sn, Ag, Bi, F, Mo.

VI. В районе г. Питкяранта расположены месторождения и рудопроявления Au, Cu, Sn, U, Li, Fe, полиметаллы.

VII. В районе гг. Медвежьегорск, Пудож расположены месторождения и рудопроявления Cr, Fe, U, Cu, Ni.

VIII. Промышленные предприятия отсутствуют; в 150 км от исследованных озер расположен ОАО “Североонежский бокситовый рудник”, в процессе разработки которого извлекаются такие элементы как Al, Fe, Ga, Ti, Cr, V.

Базы данных и аналитическая программа

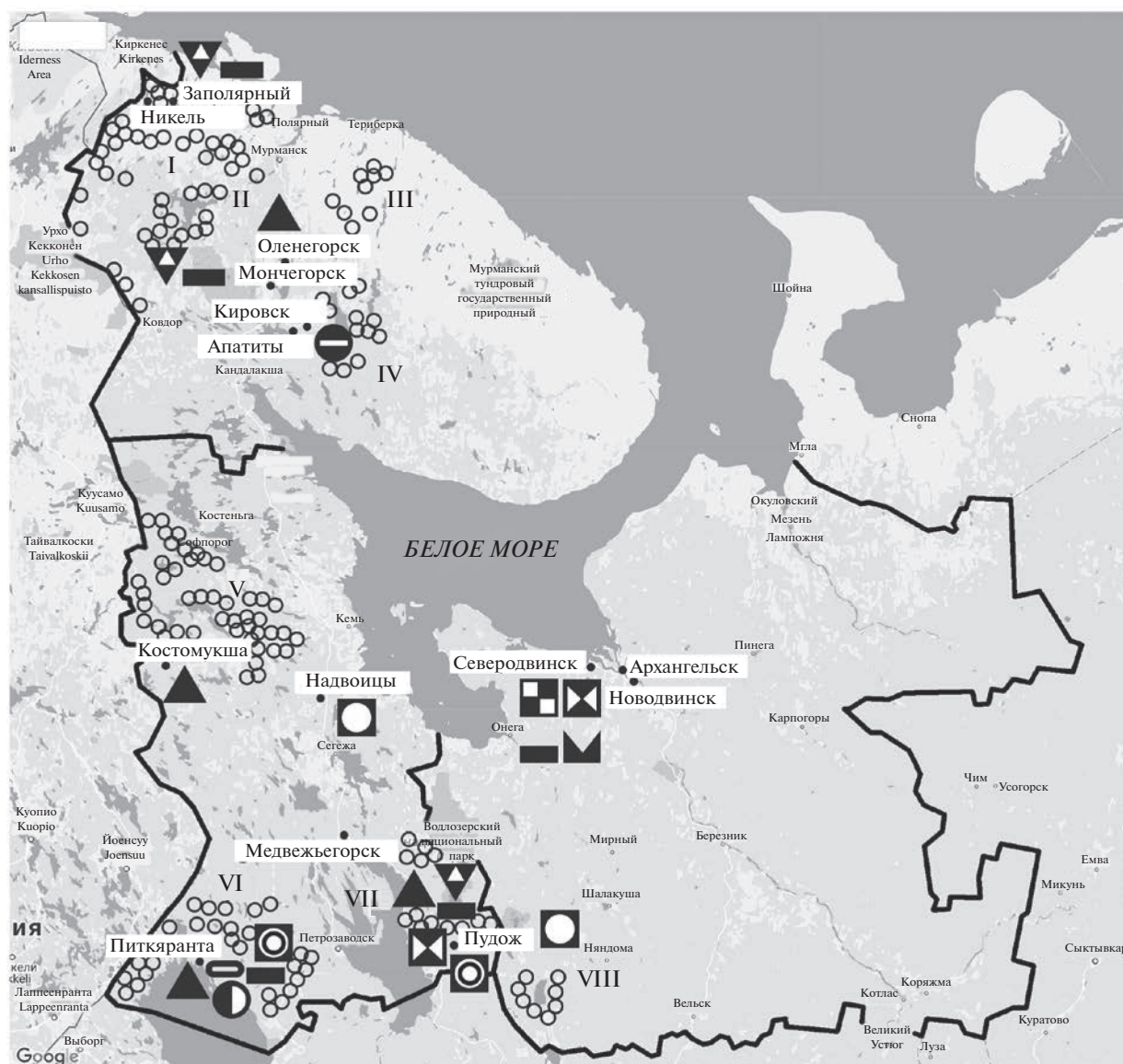
Исходными материалами послужила гидрохимическая база данных по водным объектам Кольского Севера, Республики Карелия, Архангельской области. Исследованные озера Кольского Севера расположены в северо-западной ($n = 29$), западной ($n = 15$), северо-восточной ($n = 9$), центральной ($n = 12$) частях региона. Большая часть озер Республики Карелия ($n = 48$) сосредоточена в северо-западной, 26 озер — в юго-западной, 13 озер — в юго-восточных частях региона. Озера Архангельской области ($n = 8$) расположены в юго-западной части на значительном удалении от антропогенных источников загрязнения (более 100 км), поэтому они могут считаться условно-фоновыми. Всего было исследовано 160 озер. Результаты были получены в 2005 г. с использованием измерительной техники ICP-MS (Моисеенко, Гашкина, 2010). Материалы, предоставленные для анализа и обобщения, выполняли по единым методикам в соответствии с соблюдением методов и рекомендаций программы ICP — Water (Standard Methods, 1992; Mosello, Bianchi, 1996; ICP-Water report, 2007) в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН).

Аналитическая программа работ включала в себя определение pH, электропроводности (χ), катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}), щелочности (Alk), SO_4^{2-} , Cl^{-} , цветности (Цв), содержания растворенного органического вещества (РОВ), характеристик водосборного бассейна (fB — коэффициент заболоченности, fL — коэффициент залесенности).

Концентрации техногенных сульфатов в воде ($\text{SO}_{4\text{техн}}^{2-}$) являются информативным показателем нагрузки кислотообразующих веществ на водные системы. Можно выделить поступление техногенных сульфатов за счет аэротехногенных потоков от сульфатов, поступающих с морскими аэрозолями (SO_4^{2-*}) и за счет природного химического выщелачивания (SO_{40}^{2-}):

$$\text{SO}_{4\text{техн}}^{2-} = \text{SO}_4^{2-*} - \text{SO}_{40}^{2-} \text{ (Henriksen et al., 1992).}$$

Для определения доли SO_4^{2-*} в анионном составе вод общее содержание сульфатов в воде корректировалось на устранение сульфатов, поступающих в водные системы за счет морских аэрозолей по их соотношению к хлору в морской



○ Исследованные озера

Руды:

⊠ Хромовые

⬆ Никелевые

— Оловянные

● Золото

⊠ Ванадиевые

⊙ Алюминиевые

■ Медные

⊙ Урановые

⬇ Марганцевые

▲ Железные

⊖ Апатито-нефелиновые

I–VIII – субрегионы

Рис. 1. Карта-схема исследованных озер северо-запада ЕТР, показаны субрегионы и месторождения. I–VIII – субрегионы.

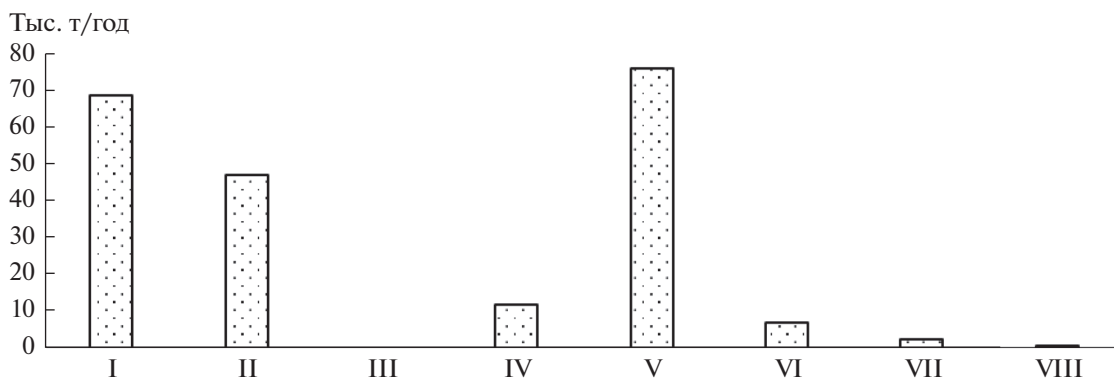


Рис. 2. Выбросы в атмосферу загрязняющих веществ от стационарных источников по субрегионам Северо-запада ЕТР (тыс. т/год), 2018 г.

воде по уравнению (Henriksen et al., 1992): $SO_4^{2-*} = SO_4^{2-} - 0.103[Cl^-]$. В природной среде поступление сульфатов пропорционально потоку катионов с водосбора: $SO_4^{2-} = 15 + 0.16 \times [BC^*]_t$ (Henriksen et al., 1992). Коэффициенты получены в рамках проекта “Survey lakes” и сопоставимы для исследованного Северо-западного региона России (Моисеенко и др., 2017).

Концентрации микроэлементов определялись методом индуктивно связанной плазмы на масс-спектрофотометре Plasma Quad-3 фирмы Fusions Instruments Elemental Analysis (производство Великобритании) в лицензированной лаборатории Санкт-Петербурга. Для анализа микроэлементного состава вод, дискриминантного анализа и фактора обогащения были выбраны 13 наиболее опасных элементов – Ni, Cu, Pb, Cd, V, Mo, Sb, Cr, Sn, Mn, U, Zn, As.

Для исследования особенностей распределения и миграции элементов был проведен дискриминантный анализ с использованием стандартного пакета программного обеспечения Statistica 10. В обработку были включены данные по основным водным показателям (pH, χ , Σ кат, Ca, Mg, Na, K, Alk, $SO_{4\text{техн}}$, Cl, POB), характеристикам водосборного бассейна (fБ, fl). В анализ были включены данные по 106 озерам из 160 и 7 элементам (Cu, Ni, Zn, Mn, As, Mo, V), которые наиболее значимы и имели вариабельность в исследуемых регионах. Данные по 54 озерам и 6 элементам не были включены в анализ вследствие некорректного проведения дискриминантного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природные условия формирования геохимии природных вод и антропогенная нагрузка

Значимую роль в процессах поступления тяжелых металлов в водные объекты кроме геохи-

мических особенностей региона играют природные условия и уровень аэротехногенного загрязнения. Именно озера отражают особенности окружающего ландшафта и соответственно процессы, происходящие в озерах, определяются природными особенностями этого ландшафта. Геологическая структура Кольского региона достаточно разнообразна, что определяет высокую вариабельность химического состава вод (Ресурсы, 1970). Химический состав поверхностных вод Карелии формируется в условиях труднорастворимых коренных пород Балтийского кристаллического щита, хорошо промытых четвертичных отложений и высокой заболоченности. В геологическом отношении территория Архангельской области неоднородна. Большая часть территории расположена в пределах Восточно-Европейской равнины на Русской плите с мощным осадочным чехлом между Балтийским и Канино-Тиманским щитами. Гидрографическая сеть Архангельской области сформировалась под воздействием таких факторов как геологическое строение, рельеф, климатические и почвенные особенности. Гидрологические особенности малых озер определяются, прежде всего, тем, что их питание преимущественно осуществляется за счет атмосферных выпадений. Объемы техногенных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу представлены на рис. 2.

По выбросам загрязняющих веществ в атмосферу среди рассматриваемых районов выделяется V субрегион (75.864 тыс. т/год), на территории которого функционирует ГОК “Карельский Окамыш” (Государственный доклад... Республики Карелия, 2018). Высокие выбросы характеризуют также I и II субрегионы, на территории которых расположены комбинаты “Печенганикель” (68.44 тыс. т/год) и “Североникель” (46.8 тыс. т/год) (Государственный доклад... Мурманской области, 2018). На остальных территориях выбросы загрязняющих веществ значительно ниже (Доклад, 2018).

Таблица 1. Ландшафтные и геохимические характеристики выделенных субрегионов

Субрегион	Количество озер	Ландшафтные параметры	Тип пород	Рудопроявления	Техногенная нагрузка
Кольский Север					
I	29	Залесенность 63%, заболоченность 19%	Биотитовые гнейсы	Медно-никелевые месторождения, основные компоненты добываемых руд Ni, Cu, Co, S	Комбинат “Печенганикель”
II	15	Залесенность 70%, заболоченность 13%	Гранулиты	Добыча Cu, Ni, V, Ti, Mn, C, Au; выплавка Cu, Ni, Co	АО “Олкон”; комбинат “Североникель”
III	9	Залесенность 7%, заболоченность 7%	Гранодиориты	Проявления Cu, Pb, Ag, не имеют практического использования	—
IV	12	Залесенность 57%, заболоченность 11%	Нефелиновые сиениты	Добыча апатит-нефелиновых руд	ГОК “Апатит”
Республика Карелия					
V	48	Залесенность 74%, заболоченность 14%	Топозерские граниты	Железные руды; алюминиевые руды	ГОК “Карельский Окамыш”; ОАО “НАЗ”
VI	26	Залесенность 53%, заболоченность 16%	Песчанистые	Оловянные руды; благородные металлы	Питкяранта
VII	13	Залесенность 71%, заболоченность 10%	Амфиболовые гнейсы	Медные, хромовые руды	Медвежьегорск, Пудож
Архангельская область					
VIII	8	Залесенность 53%, заболоченность 25%	Глинистые	—	—

Особенности химического состава вод

Выделенные регионы (рис. 1, табл. 1) отличаются по ряду признаков, которые влияют на гидрохимию озер: преобладающий тип горных пород, к которым приурочены водосборы; характеристикам водосборного бассейна (fБ, fЛ); удаленность от предприятий и металлогенические особенности (развитие месторождений одного или нескольких металлов). В табл. 2 приведены показатели химического состава вод (медиана, минимальные и максимальные значения) по выделенным субрегионам. При анализе была использована классификация О.А. Алекина (1970).

Для Мурманской области характерны следующие особенности природных вод по выделенным субрегионам.

I. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и натриевой группе, отличаются высокой вариабельностью рН, цветности и содержания органического вещества. В воде озер содержание техногенных сульфатов обусловлено дымовыми выбросами комбината “Печенганикель”.

II. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Максимальные значения основных катионов выше, чем в I субрегионе. Показатели буферной емкости (рН и щелочность) по минимальным и максимальным значениям выше, чем в I субрегионе, в тоже время вариабельность цветности и содержания РОВ самые низкие, что свидетельствует об устойчивости вод к процессам закисления. В тоже время в водах озер отмечены высокие содержания техногенных сульфатов, обусловленные выбросами комбината “Североникель”.

III. Воды озер относятся к хлоридному классу и натриевой группе вследствие влияния морских аэрозолей Баренцева моря. Воды озер, в отличие от озер I и II субрегионов, характеризуются низкими содержаниями электропроводности и щелочности. Содержание техногенных сульфатов минимальное в силу отдаленности от металлургических плавильных. В воде озер вследствие минимальной залесенности и заболоченности района, и значительного удаления от аэротехногенного источника загрязнения наблюдается самое низкое содержание РОВ.

Таблица 2. Показатели химического состава вод озер северо-запада ЕТР по субрегионам

Субрегион, число исследованных озер	pH	χ , мкСм/см	Ca^{2+} , мкЭКВ/л	Mg^{2+} , мкЭКВ/л	Na^+ , мкЭКВ/л	K^+ , мкЭКВ/л	SO_4^{2-} , мкЭКВ/л	Cl^- , мкЭКВ/л	Alk, мкЭКВ/л	Цв., о Pt-Co	РОВ, мгС/л	SO_4^{2-} техн., мкЭКВ/л
I – биотитовые гнейсы, $n = 29$	$\frac{6.32}{4.49-6.74}$	$\frac{36}{13-47}$	$\frac{100}{12-461}$	$\frac{66}{16-274}$	$\frac{119}{34-225}$	$\frac{9}{1-22}$	$\frac{57}{24-533}$	$\frac{49}{21-502}$	$\frac{114}{0-254}$	$\frac{40}{20-110}$	$\frac{6.6}{3.8-16.4}$	$\frac{36}{19-106}$
II – гранулиты, $n = 15$	$\frac{6.55}{5.83-8.42}$	$\frac{27}{14-293}$	$\frac{116}{43-1153}$	$\frac{52}{21-960}$	$\frac{66}{43-987}$	$\frac{9}{4-281}$	$\frac{69}{56-121}$	$\frac{114}{49-147}$	$\frac{134}{46-235}$	$\frac{23}{11-31}$	$\frac{7.0}{4.5-7.4}$	$\frac{45}{20-113}$
III – гранодио- риты, $n = 9$	$\frac{5.66}{6.23-6.62}$	$\frac{34}{22-46}$	$\frac{46}{21-86}$	$\frac{58}{33-76}$	$\frac{165}{119-287}$	$\frac{8}{4-14}$	$\frac{42}{21-74}$	$\frac{170}{117-252}$	$\frac{63}{12-102}$	$\frac{26}{5-69}$	$\frac{5.5}{3.1-10.9}$	$\frac{24}{20-32}$
IV – нефелиновые сиениты, $n = 12$	$\frac{6.62}{5.39-7.51}$	$\frac{18}{34-53}$	$\frac{140}{69-237}$	$\frac{45}{22-65}$	$\frac{80}{17-241}$	$\frac{17}{1-43}$	$\frac{43}{29-86}$	$\frac{30}{17-48}$	$\frac{227}{28-471}$	$\frac{44}{0-125}$	$\frac{8.0}{1.7-19.0}$	$\frac{39}{17-57}$
V – топазосерп- пегиты, $n = 48$	$\frac{6.71}{5.68-7.74}$	$\frac{31}{12-102}$	$\frac{126}{24-499}$	$\frac{86}{14-448}$	$\frac{80}{22-297}$	$\frac{18}{5-42}$	$\frac{70}{18-266}$	$\frac{127}{35-434}$	$\frac{187}{15-839}$	$\frac{52}{4-202}$	$\frac{8.8}{3.3-24.9}$	$\frac{58}{13-176}$
VI – песчаниты, $n = 26$	$\frac{6.62}{3.34-7.05}$	$\frac{41}{10-117}$	$\frac{156}{59-464}$	$\frac{76}{15-167}$	$\frac{44}{8-67}$	$\frac{9}{10-87}$	$\frac{133}{10-255}$	$\frac{74}{35-381}$	$\frac{172}{50-600}$	$\frac{30}{7-320}$	$\frac{6.5}{3.2-30.2}$	$\frac{96}{4-215}$
VII – амфиболо- вые гнейсы, $n = 13$	$\frac{6.56}{5.14-7.03}$	$\frac{47}{22-81}$	$\frac{232}{94-499}$	$\frac{137}{58-493}$	$\frac{80}{19-358}$	$\frac{21}{10-41}$	$\frac{98}{40-169}$	$\frac{18}{15-30}$	$\frac{271}{83-800}$	$\frac{84}{13-200}$	$\frac{11.4}{5.7-28.9}$	$\frac{42}{35-58}$
VIII – глинистые, $n = 8$	$\frac{5.59}{5.27-6.45}$	$\frac{84}{11-235}$	$\frac{449}{50-1796}$	$\frac{715}{345-938}$	$\frac{78}{6-652}$	$\frac{28}{0-77}$	$\frac{197}{131-352}$	$\frac{53}{35-210}$	$\frac{900}{50-3500}$	$\frac{65}{23-140}$	$\frac{13.5}{7.3-20.2}$	$\frac{73}{53-194}$

Примечания. В числителе приведены медианные значения, в знаменателе – пределы варьирования.

IV. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Вследствие высокой буферной способности горных пород (нефелиновых сиенитов), озера характеризуются высокими медианными значениями pH, щелочности, цветности и содержания органического вещества.

Для Карельского региона воды проанализированы по следующим субрегионам.

V. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Содержание основных катионов, щелочность и pH, такие же высокие, как в озерах I и II субрегионов. В то же время в водах озер характерно высокое содержание техногенных сульфатов, вследствие выбросов ГОК «Карельский Окамыш». Для данного субрегиона характерна максимальная площадь лесных массивов, что может свидетельствовать о высокой вариабельности цветности и РОВ.

VI. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе, характеризуются высокой вариабельностью щелочности и электропроводности. В данном субрегионе исследовано 5 антропогенно-закисленных озер (значения pH варьируют от 3.34 до 5.50, цветность от 7° до 25° Pt-Co) и 5 озер, в которых значения pH варьируют от 3.76 до 5.19, цветность от 90° до 300° Pt-Co, что свидетельствует о природном подкислении вод (Моисеенко, Базова, 2016).

VII. Воды озер относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Медианные значения основных катионов и щелочности выше, чем в озерах V и VI субрегионов. В некоторых озерах высокие значения цветности (>200° Pt-Co) и РОВ (>25 мгС/л) свидетельствуют о хорошей буферной емкости озер к загрязнению их тяжелыми металлами, потому что органические соединения образуют с тяжелыми металлами металл-органические соединения, резко снижающие токсичность металлов (Моисеенко и др., 2013).

VIII. Воды озер исследованного участка Архангельской области относятся к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. В отличие от всех субрегионов, воды озер характеризуются самой высокой вариабельностью основных катионов и щелочности. В воде 3-х исследованных озер медианные значения pH (5.68), цветности (120° Pt-Co), РОВ (19.5 мгС/л) свидетельствуют о природном подкислении вод. В то же время достаточное количество атмосферных осадков способствует самоочищению природных вод.

Влияние геологической структуры и антропогенной нагрузки на микроэлементный состав вод

Поступление микроэлементов в природные воды зависит от минеральных комплексов в породах, близко расположенных к поверхности земли, и происходит в несколько этапов. В работе

(Jinwal et al., 2003) отмечено, что поступление микроэлементов в воду связано с природными источниками, такими как растворение минералов, содержащихся в почвенном слое или водоносном горизонте. Вторичное рассеивание элементов из коренной породы на поверхность земли происходит в результате физического и химического выветривания, которому способствуют кислород и вода в атмосфере (Navratil, Minarik, 2005). В то же время содержание микроэлементов в воде зависит от их подвижности вследствие выщелачивания из выветрившихся пород в воду. Антропогенное увеличение содержания микроэлементов в воде озер может быть обусловлено как рассеиванием с дымовыми выбросами, так и ускорением выноса металлов из почв при поступлении сильных кислот. В местах высокой залесенности и заболоченности усиление миграционной активности элементов может быть связано с выщелачиванием и связыванием металлов органическим веществом (Перельман, 1989).

Северо-западная часть ЕТР подвержена многолетнему воздействию горнорудных и плавильных производств, поэтому сложно встретить водные объекты, которые могут служить в качестве фоновых озер. В 1995 г. в рамках проекта «Survey lakes» было изучено распределение концентраций элементов в странах Балтийского кристаллического щита (Швеция, Норвегия, Финляндия). Пробы были отобраны в местах, удаленных от промышленных производств и практически не имеющих природных месторождений полезных ископаемых, поэтому концентрации элементов можно принять за условно-фоновые значения. Следует отметить, что эти регионы обладают сходной геологической структурой и геохимическими свойствами пород. Возраст пород в основном охватывает период архея и раннего протерозоя. В Финляндии и Швеции породы в основном представлены кислыми горными породами, которые схожи с геологической структурой северо-восточной и восточной частей Мурманской области. Северная часть Финляндии и Норвегия сложены кислыми гнейсами и тоналитами, которые в свою очередь схожи с геологической структурой юго-восточной части Республики Карелия. Территория Норвегии преимущественно сложена скалистыми породами протерозойского возраста, которые отдельной полосой простираются в северной части Кольского региона, на большей части Архангельской области, на побережье Баренцева моря, а также песчанистыми породами (Reimann et al., 1998).

Детально был проанализирован микроэлементный состав вод в озерах, водосборы которых приурочены к различным типам пород. Содержание микроэлементов представлено в таблице 3. Для сопоставления микроэлементного состава вод северных регионов Швеции, Норвегии и Финляндии с

Таблица 3. Микроэлементный состав вод в озерах северо-запада России (в мкг/л) в субрегионах I–VIII

Элемент	Фенноскандия	Кольский Север					Республика Карелия		Архангельская область
		I	II	III	IV	V	VI	VII	
Pb	$\frac{0.14}{<0.03-7.69}$	$\frac{0.3}{0.20-2.00}$	$\frac{0.2}{0.10-0.90}$	$\frac{0.3}{0.10-0.50}$	$\frac{0.15}{0.10-0.60}$	$\frac{0.27}{0.08-1.10}$	$\frac{0.21}{0.02-1.10}$	$\frac{0.14}{0.09-0.22}$	$\frac{0.08}{0.05-0.15}$
Cd	$\frac{<0.02}{<0.02-0.21}$	$\frac{0.07}{0.04-0.27}$	$\frac{0.07}{0.05-0.14}$	$\frac{0.12}{0.05-0.21}$	$\frac{0.05}{0.03-0.23}$	$\frac{0.07}{0.05-0.20}$	$\frac{0.06}{0.01-0.20}$	$\frac{0.02}{0.01-0.19}$	$\frac{0.01}{0.01-0.02}$
Zn	$\frac{1.1}{<0.3-}$	$\frac{2.50}{0.50-8.50}$	$\frac{1.70}{1.10-3.00}$	$\frac{1.70}{0.80-3.40}$	$\frac{2.15}{0.60-7.30}$	$\frac{1.10}{0.20-25.00}$	$\frac{2.26}{0.60-4.60}$	$\frac{1.4}{0.40-3.50}$	$\frac{1.93}{1.50-3.50}$
Cu	$\frac{0.33}{<0.20-3.0}$	$\frac{1.68}{0.50-46.0}$	$\frac{0.7}{0.58-0.98}$	$\frac{0.52}{0.27-2.16}$	$\frac{1.13}{0.20-1.69}$	$\frac{0.6}{0.20-2.10}$	$\frac{1.11}{0.04-10.00}$	$\frac{0.9}{0.45-2.39}$	$\frac{0.51}{0.15-0.58}$
Ni	$\frac{0.24}{<0.10-3.17}$	$\frac{2.75}{0.20-388}$	$\frac{0.7}{0.40-1.20}$	$\frac{1.1}{0.40-4.70}$	$\frac{1.05}{0.20-4.40}$	$\frac{0.6}{0.20-2.80}$	$\frac{1.35}{0.11-54.00}$	$\frac{0.64}{0.30-1.40}$	$\frac{0.58}{0.20-1.07}$
Mn	$\frac{2.3}{<0.1-101}$	$\frac{6.1}{1.9-25.6}$	$\frac{3.7}{1.3-19.6}$	$\frac{1.3}{0.4-4.5}$	$\frac{3.3}{0.3-23.7}$	$\frac{19.3}{2.2-125}$	$\frac{10.2}{1.2-129}$	$\frac{18.8}{4.1-262}$	$\frac{27.8}{7.4-106}$
Cr	$\frac{<0.1}{<0.1-2.05}$	$\frac{0.3}{0.10-0.50}$	$\frac{0.3}{0.20-0.40}$	$\frac{0.4}{0.07-0.50}$	$\frac{0.4}{0.20-0.90}$	$\frac{0.2}{0.11-0.68}$	$\frac{0.3}{0.10-0.71}$	$\frac{0.3}{0.19-0.93}$	$\frac{0.4}{0.26-1.74}$
V	$\frac{<0.3}{<0.3-2.23}$	$\frac{0.45}{0.02-1.12}$	$\frac{0.73}{0.34-1.41}$	$\frac{0.66}{0.04-1.25}$	$\frac{0.64}{0.30-0.91}$	$\frac{0.48}{0.31-1.84}$	$\frac{0.43}{0.06-1.10}$	$\frac{0.43}{0.26-0.71}$	$\frac{0.26}{0.07-0.50}$
Mo	$\frac{<0.04}{<0.04-6.95}$	$\frac{0.17}{0.04-0.35}$	$\frac{0.16}{0.04-0.70}$	$\frac{0.19}{0.09-0.45}$	$\frac{0.2}{0.06-1.49}$	$\frac{0.09}{0.01-0.37}$	$\frac{0.19}{0.11-0.39}$	$\frac{0.04}{0.03-0.11}$	$\frac{0.04}{0.01-0.19}$
As	$\frac{0.63}{<0.01-27.3}$	$\frac{0.37}{0.15-0.51}$	$\frac{0.36}{0.15-0.45}$	$\frac{0.28}{0.12-0.53}$	$\frac{0.39}{0.23-0.82}$	$\frac{0.25}{0.12-1.02}$	$\frac{0.70}{0.21-3.90}$	$\frac{0.42}{0.32-0.80}$	$\frac{0.41}{0.17-0.78}$
U	$\frac{0.04}{<0.004-2.22}$	$\frac{0.03}{0.01-0.20}$	$\frac{0.04}{0.01-2.16}$	$\frac{0.02}{0.01-0.08}$	$\frac{0.1}{0.01-0.25}$	$\frac{0.02}{0.01-0.25}$	$\frac{0.03}{0.01-0.61}$	$\frac{0.03}{0.02-0.04}$	$\frac{0.06}{0.01-0.23}$
Sn	—	$\frac{0.11}{0.05-0.19}$	—	$\frac{0.12}{0.05-0.27}$	$\frac{0.09}{0.07-0.43}$	$\frac{0.20}{0.11-0.28}$	$\frac{0.13}{0.06-0.16}$	—	—
Sb	$\frac{0.03}{<0.01-0.358}$	$\frac{0.08}{0.02-0.24}$	$\frac{0.07}{0.04-0.11}$	$\frac{0.08}{0.03-0.32}$	$\frac{0.05}{0.03-0.11}$	$\frac{0.06}{0.03-0.12}$	$\frac{0.06}{0.02-0.10}$	—	—

Примечания. В числителе приведены медианные значения, в знаменателе — пределы варьирования.

водами северо-запада ЕТР были использованы данные по 13 элементам, приведенные в работе (Skjelkvåle et. al., 2001).

Повышенное содержание Cu и Ni в воде озер I и II субрегионов Кольского Севера обусловлено выбросами от горнометаллургического комбината. В водах озер III субрегиона значения концентраций Mn, As, U ниже по сравнению со средними по субрегионам, а Sb, V, Cu, Ni, Cd сопоставимы с условно-фоновыми. В связи с минимальной техногенной нагрузкой и преобладанием пород кислого состава в воде озер этого района в основном отмечены такие же низкие концентрации большинства элементов, по сравнению с условно-фоновыми концентрациями, которые можно

принять для тундровой зоны Фенноскандии. Обогащение вод V и U в IV субрегионе связано с пылением АО “Апатит”. Повышенные концентрации Mo в водах озер IV субрегиона связаны с наличием руд молибдена в Хибинском щелочном массиве и с разработкой апатит-нефелиновых руд (Сулименко и др., 2017; Кашулин и др., 2008).

В водах озер V субрегиона (Карельский регион) отмечена высокая вариабельность Mn (от 2.2 до 125 мкг/л), а также Zn (от 0.2 до 25.0 мкг/л). Кислая среда (pH от 3.34 до 5.50), характерная для некоторых озер, расположенных в VI субрегионе, независимо от природных или техногенных условий способствует увеличению содержания в водах таких элементов, как Sn, Pb, As, Mo; не менее

Таблица 4. Значения параметров дискриминантного анализа (значимые выделены жирным шрифтом)

Показатель	Критерий Уилкса	F-критерий (2.64)	<i>p</i>	<i>R</i> ²
fл	0.130	8.25	0.00065	0.37
fБ	0.110	2.22	0.11733	0.37
pH	0.119	4.93	0.01023	0.44
χ	0.120	5.20	0.00811	0.96
Ca	0.130	8.38	0.00058	0.98
Mg	0.113	3.03	0.05554	0.75
Na	0.124	6.32	0.00313	0.84
K	0.151	14.86	0.00001	0.92
Alk	0.140	11.36	0.00006	0.99
SO_{4техн}	0.130	18.75	0.00001	0.41
Cl	0.114	3.26	0.04467	0.72
POB	0.103	3.19	0.04788	0.23
Cu	0.112	2.75	0.07134	0.96
Ni	0.111	2.34	0.10484	0.96
Zn	0.106	0.72	0.49073	0.14
Mn	0.121	5.64	0.00556	0.50
As	0.115	3.64	0.03180	0.37
Mo	0.105	0.48	0.61862	0.29
V	0.115	3.51	0.03578	0.27
Σкат.	0.106	0.84	0.43640	0.89

важным источником поступления элементов является добыча хрома и благородных металлов, в состав которых входят эти элементы при извлечении руды. Так же, как и в V и VI субрегионах, в водах озер, расположенных в VII субрегионе, отмечена высокая миграционная активность тяжелых металлов. В водах озер VII субрегиона самая высокая вариабельность Mn (от 4 до 262 мкг/л) и Cr (от 0.19 до 0.93 мкг/л) определяется гидрогеохимическими и биогеохимическими процессами, в том числе тесная связь с содержанием POB ($p = 0.005$, $n = 8$): Mn ($r = 0.70$), Cr ($r = 0.90$).

В озерах, расположенных в VIII субрегионе (юг Архангельской области) отмечены повышенные медианные значения Zn, Mn, Cr. В воде озер этого района за счет высокой доли залесенности (73%) и заболоченности (25%) происходит увеличение содержания гумусовых веществ, которые вовлекают в миграционные потоки такие элементы, как Mn, Zn, Cr и имеют достоверную тесную связь с POB ($p = 0.005$, $n = 8$): Mn ($r = 0.85$), Cr ($r = 0.72$), Zn, ($r = 0.65$).

Дискриминантный анализ, характеризующий различия миграционной активности элементов

Для исследования различий миграционной активности элементов в зависимости от ландшафтно-геохимических условий формирования

вод озер Кольского Севера, Республики Карелия, Архангельской области был проведен дискриминантный анализ. Вклад различных показателей в дискриминантный анализ представлены в табл. 4, график канонических функций на рис. 3. Было показано, что наибольшие отличия в содержании микроэлементов в воде озер исследуемых регионов характерны для Mn, As, V. Наибольший вклад в распределение этих элементов в воде озер исследуемых регионов вносят SO_{4техн}, K, Alk, Ca, залесенность, а такие показатели, как pH, χ, Na, Cl, POB вносят значимый, но меньший вклад. Наибольший вклад в дискриминацию химического состава вод этих регионов вносят показатели содержания техногенных сульфатов, щелочности, а также концентрации K (табл. 4). Высокий показатель F-критерия характеризуют отличия регионов по концентрациям в воде Ca.

Воды озер Кольского Севера характеризуются высокой вариабельностью анионов сильных кислот (SO_{4техн}, Cl), щелочности, содержаний катионов (Ca, Na, K), и pH, POB. Влияние дымовых выбросов предприятий цветной металлургии с одной стороны и тесная связь с содержанием органических веществ с другой определяют увеличение миграционной активности элементов в воды этих озер, возможно, связанное с выщелачиванием техногенными сульфатами в виде кислотных выпадений.

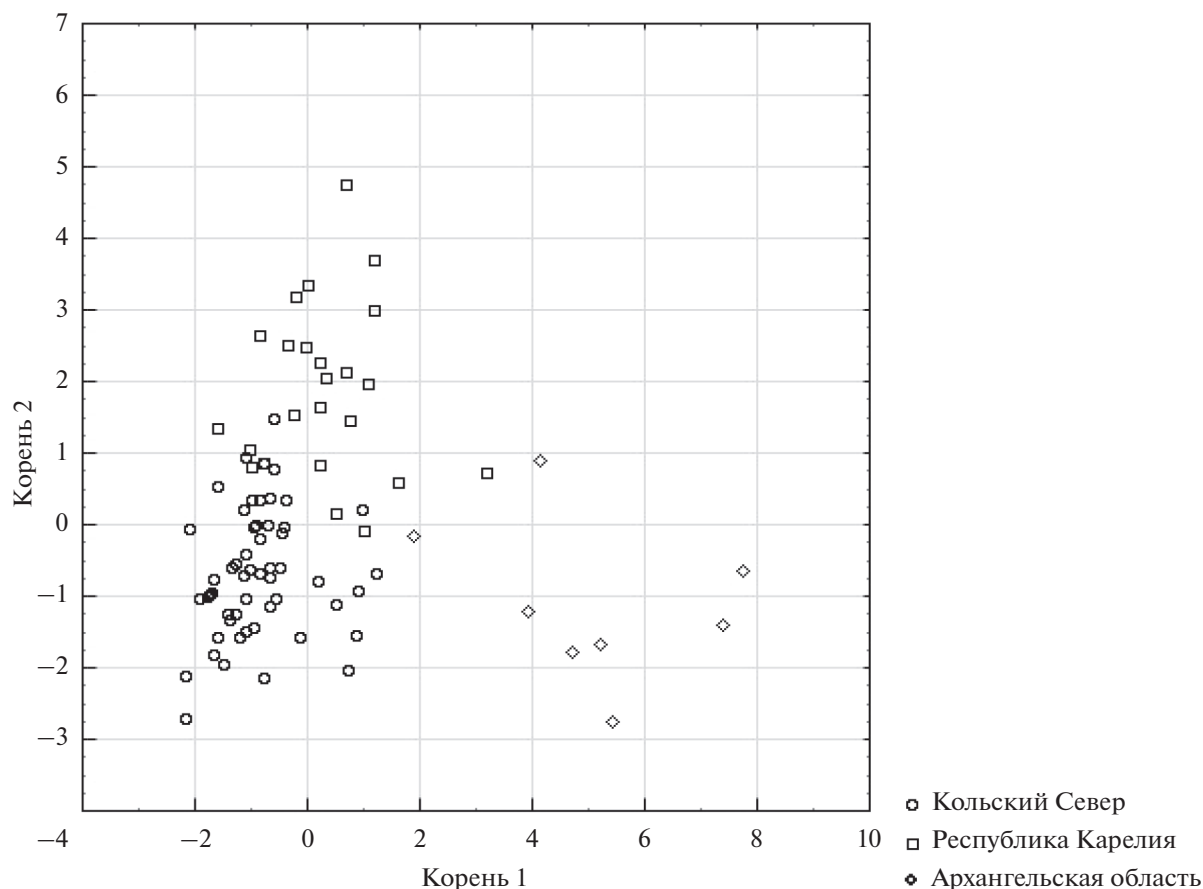


Рис. 3. График рассеяния значений канонических функций, дискриминирующих озера по регионам.

Воды озер Республики Карелия характеризуются высокой вариабельностью щелочности, техногенных сульфатов, pH и РОВ. В то же время кроме высокого процента лесных массивов, воды озер Республики Карелия характеризуются высоким содержанием растворенного органического вещества, которое вовлекает в миграционные потоки элементы (Mn, As, V) с водосборов. Влияние аэротехногенного источника загрязнения, индикатором которых являются техногенные сульфаты, способствуют активному выщелачиванию катионов (Ca, K). В этих условиях элементы активно выщелачиваются в воду из рудных формаций.

Вследствие высокой доли лесных массивов Архангельской области, удаленности от аэротехногенных источников загрязнения подвижность Mn, As, V преимущественно носит природный характер.

На рис. 3 представлены графики рассеяния канонических функций в проекции 1 и 2 корней первой и второй функций, которые отражают дискриминацию между тремя группами озер по регионам. Большая часть озер Кольского Севера расположена в левой части графика ниже нулевого значения по оси ординат, озера Республики

Карелия выше нулевого значения по оси ординат, озера Архангельской области — в правой части правее нулевого значения по оси абсцисс. Исследуемые группы озер сконцентрированы в разных частях графика, практически не пересекаясь. Следовательно, поведение и содержание элементов в воде озер исследуемых регионов существенно различаются, причем доминирующий вклад в дискриминацию различий миграционной активности вносят такие показатели, как $SO_{4\text{техн}}$, Ca, K, Alk, коэффициент залесенности.

Коэффициент обогащения (EF) как индикатор антропогенной миграции элементов

Для оценки антропогенного влияния на содержание элементов в разных сферах природной среды используют коэффициент обогащения (Enrichment Factors, EF): почв (Krzysztof et al., 2003; Krishna et al., 2013), донных отложений (Ryan, Windom, 1988; Wang et al., 2008), вод (Soto-Varela et al., 2014; Edigbonya et al., 2015). EF был рассчитан для 13 элементов (Ni, Cu, Pb, Cd, V, Mo, Sb, Cr, Sn, Mn, U, Zn, As) как соотношение между двумя отношениями: содержание металла в исследуемом озере к

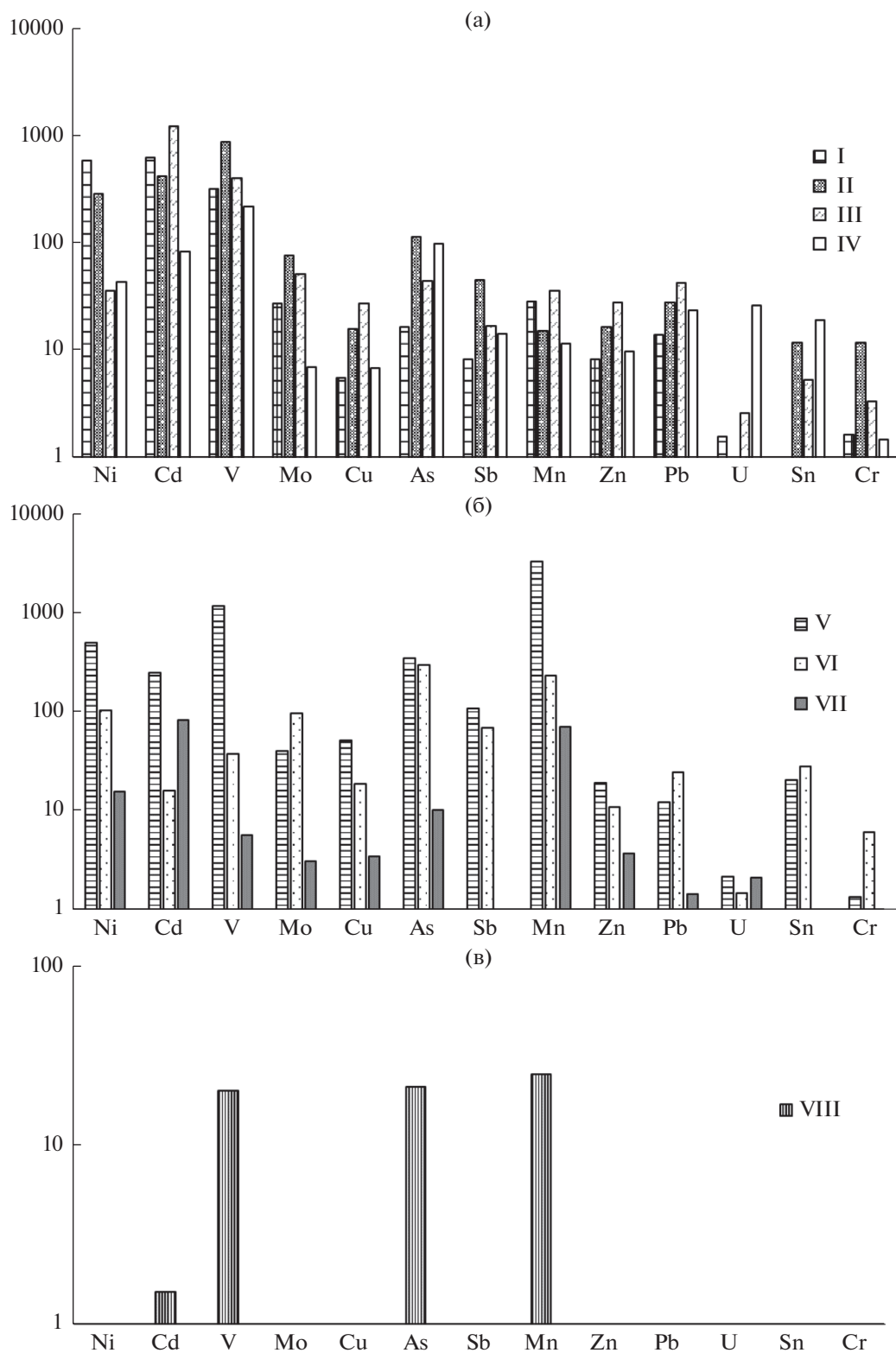


Рис. 4. Значения коэффициента обогащения (EF) в водах озер северо-запада ЕТР: а – Кольский Север; б – Республика Карелия; в – Архангельская область.

референтному (эталонному) металлу в этом же озере, к таковому отношению в породах:

$$EF = (C_{Me} : Al) \text{ вода} / (C_{Me} : Al) \text{ порода},$$

где C_{Me} — содержание металла в %.

Содержание элементов в горных породах было взято из работ Виноградова А.П. (1962); Turekian, Wedepohl, (1961). Референсный элемент характеризуется низкой вариабельностью встречаемости (Saur, Juste 1994; Sutherland, 2000; Reimann, De Caritat 2000). В этом исследовании алюминий (Al) использовался в качестве референтного элемента, поскольку он чаще всего встречается в виде оксида или силиката, относится к литофильным элементам, обладает высокой химической стабильностью при атмосферных воздействиях. На основе рассчитанных коэффициентов была сделана градация для исследованных озер по степени обогащения: 2–10 — минимальное, 10–50 — значительное, 50–200 — высокое, 200–1000 — очень высокое, >1000 — чрезвычайно высокое. Было принято, что значение фактора обогащения больше 200 носит антропогенный характер. На рис. 4 представлены графики значения коэффициента обогащения.

Чрезвычайно высокое обогащение вод Cd (1194) в озерах Кольского Севера отмечено в озерах III субрегиона, несмотря на отсутствие прямых источников загрязнения. Очень высокое обогащение вод V (866) в озерах II субрегиона, в меньшей степени в водах озер I (318), III (398) и IV (218) субрегионов. Обогащение вод Ni в водах I (573) и II (284) субрегионов можно с большой вероятностью объяснить поступлением дымовых выбросов медно-никелевых комбинатов “Печенганикель” и “Североникель”. Несмотря на невысокое обогащение вод As (114) в озерах II субрегиона, кислая среда (рН 5.66 в среднем) способствует увеличению его миграционной активности и соответственно поступлению в воды (Morin, Calas, 2006; Smedley, Kinniburgh, 2002). Значительное обогащение вод (10–50) Cu, As, Sb, Pb, Mn, Zn в озерах всех субрегионов вероятно связано с наличием медно-никелевых месторождений, влиянием техногенных сульфатов и низких рН. Минимальное обогащение вод U, Cr, Sn в озерах I и III субрегионах.

В озерах, расположенных в V субрегионе отмечено чрезвычайно высокое обогащение вод Mn (3264) и очень высокое обогащение вод V (1142), высокое обогащение вод Ni (496), Cd (813), As (345). Эти озера расположены в импактной зоне загрязнения горно-обогатительного комбината, являющегося источником распространения дымовых выбросов и аэрозолей металлов (рис. 1). Высокое обогащение вод (107), Ni (102) и значительное Cu (51), Mo (39), Sn (20), Zn (19), Pb (12) связано с последствиями выбросов ГОК “Карельский Окамыш”, которые входят в их состав. В озерах VI субрегиона от-

мечено очень высокое обогащение вод Mn (228). Высокое Mo (95), Sb (68) и значительное обогащение вод V (37), Sn (28), Pb (24), Cu (18), Cd (16) вероятнее всего связано с месторождениями и рудопроявлениями характерными для данного субрегиона. В озерах VII субрегиона несмотря на удаленность от непосредственных источников загрязнения в водах озер отмечено высокое Cd (81), Mn (70) и умеренное обогащение вод Ni (16), As (10).

Для озер, расположенных в VIII субрегионе, характерно минимальное обогащение вод Ni, Cd, Mo, Cu, Zn, Pb, U, Cr, вследствие геохимических особенностей участка исследования и отдаленности от рудопроявлений. Высокое содержание РОВ и цветности способствуют миграции и обогащению вод Mn (25) (коэффициент корреляции с РОВ равен 0.65, с цветностью 0.66, $n = 8$, $p = 0.005$, $n = 8$). Значительное обогащение вод V (20) вероятнее всего связано с разработкой месторождений бокситовых руд, в которых в качестве попутных компонентов присутствует ванадий (Доклад, 2018). Подвижность и растворимость As зависят от степени его окисления, на которую сильно влияют рН (в среднем 5.59) и окислительно-восстановительный потенциал (Masscheleyn et al., 1991). В кислой среде повышается его миграционная активность, о чем свидетельствует

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Северо-западном регионе ЕТР в результате совместного влияния геохимических условий и антропогенной нагрузки природные воды характеризуются как общими чертами, так и специфическими особенностями химического и микроэлементного состава вод, а также миграционной активностью элементов. Формирование химического состава вод озер исследуемых регионов происходит под воздействием трех факторов: ландшафтно-геохимические условия, аэротехногенное загрязнение, последствия разработки месторождений. Озера Кольского Севера и Республики Карелия, расположенные в зонах влияния горно-добывающих, -обогатительных и -перерабатывающих комбинатов, а также в местах добычи руды, наиболее чувствительны к антропогенному загрязнению вод тяжелыми металлами. Озера юго-западной части Архангельской области расположены на значительном удалении от аэротехногенных источников загрязнения, поэтому могут считаться условно-фоновыми.

Повышенные содержания Cu, Ni, Mo, Zn, Mn, Sn, Pb, As, V в воде озер северо-запада ЕТР по сравнению с фоновыми концентрациями, характерными для Фенноскандии, обусловлены как рассеиванием с дымовыми выбросами, так и связыванием металлов органическим веществом, особенно в лесных и заболоченных массивах.

Дымовые выбросы комбинатов и разработка месторождений оказывают непосредственное влияние на миграционную активность элементов во всех субрегионах, за исключением северо-восточной части Кольского региона и юго-западной части Архангельской области, вследствие удаленности от металлургических производств.

Дискриминантный анализ показал сходства и различия поведения элементов в воде озер исследованных регионов. Было установлено, что основные различия химического состава вод проявляются в поступлении тяжелых металлов в воды озер и содержаниях катионов (Ca и K), техногенных сульфатов ($\text{SO}_{4\text{техн}}$) и щелочность (Alk), которые имеют наибольшие факторные вклады в дискриминацию регионов. Различия в степени коэффициента залесенности (в меньшей степени pH, χ , POB) также влияют на формирование особенностей природных вод.

Коэффициент обогащения вод металлами отразил основные сходства обогащения ими озер Кольского Севера и Республики Карелия. Показано, что воды озер, находящихся в непосредственной близости от горно-металлургических предприятий, характеризуются чрезвычайно высоким и высоким обогащением Cd, Ni, V, As, Mn. Высокое обогащение вод Cu, Sb, Mo вероятно всего связано с выбросами ГОК «Карельский Окатыш», которые входят в их состав. В относительно фоновых районах распространения песчаных, амфиболовых гнейсов и гранодиоритов для вод озер характерно значительное обогащение Cu, Sb, Zn, Pb, Sn вследствие рудопроявлений, минимальное — U, Cr. В местах распространения нефелиновых сиенитов характерно умеренно обогащение Ni, Sb, Mn, Pb, Sn, U. Источники поступления этих элементов в воды озер могут быть как промышленного происхождения (апатит-нефелиновые фабрики, транспортные магистрали), так и природного (пыление нарушенных эрозией почв). Для воды озер юго-западной части Архангельской области, из-за отсутствия прямых источников антропогенного загрязнения характерно минимальное обогащение вод Ni, Cd, Mo, Cu, Zn, Pb, U, Cr.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-17-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1970) *Основы гидрохимии*. Л.: Гидрометеиздат, 444 с.
- Виноградов А.П. (1962) Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия*. (7), 565-571.
- Глазовская М.А. (1998) Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высш. шк., 328 с.
- Голубев А.И., Щипцов В.В., Михайлов В.П., Глушанин Л.В. (2011) Минерально-сырьевые ресурсы Республики Карелия. Геология Карелии от архея до наших дней. Петрозаводск: Изд-во КНЦ РАН, 123-134.
- Гордеев В.В., Данилов А.А., Евсеев А.В. и др. (2011) Диагностический анализ состояния окружающей среды арктической зоны Российской Федерации (расширенное резюме). Глобальный экологический фонд. Программа ООН по окружающей среде. Проект НПД-Арктика. М.: Научный мир, 200 с.
- Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2017 г. Мурманск (2018).
- Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2017 г. (2018).
- Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Архангельской области в 2017 г. Архангельск (2018).
- Евсеев А.В., Красовская Т.М. (1996) Эколого-географические особенности природной среды районов Крайнего Севера России. Смоленск: Изд-во СГУ, 232 с.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Дау-вальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. (2008) Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). В 2 т. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. Т. 1, 250 с. Т. 2, 282 с.
- Мойсеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2010) *Формирование химического состава вод в условиях изменения окружающей среды. Институт водных проблем РАН*. М.: Наука, 268 с.
- Мойсеенко 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.
- Мойсеенко Т.И., Базова М.М. (2016) Закисление вод и его влияние на содержание элементов в природных водах Кольского Севера. *Геохимия*. (1), 126-140.
- Moiseenko T.I., Bazova M.M. (2016) Effects of water acidification on element concentrations in natural waters of the Kola North. *Geochem. Int.* 54(1), 112-125.
- Мойсеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия*. (10), 841-862.
- Moiseenko T.I. (2017) Evolution of Biogeochemical Cycles under Anthropogenic Loads: Limits Impacts. *Geochem. Int.* 55(10), 841-860.
- Мойсеенко Т.И., Гашкина Н.А., Дину М.И. (2017) *Закисление вод: уязвимость и критические нагрузки*. М.: ЛЕНАНД, 400 с.
- Никаноров А.М., Жулидов А.В. (1991) *Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах*. Л.: Гидрометеиздат, 312 с.
- Перельман А.И. (1989) Геохимия. М.: Высш. шк., 528 с.
- Пожиленко В.И., Гавриленко Б.В., Жиров Д.В., Жабин С.В. (2002) Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 359 с.
- Ресурсы поверхностных вод СССР (1970) Антонова Т.С., Елшин Ю.Л., Тушинская М.Г. и др. Л.: Гидрометеиздат Т.1, 316 с.
- Российская Арктика: на пороге катастрофы (1996) / Под ред. чл. корр. РАН А.В. Яблокова. Москва, Центр Экологической политики.

- Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. (2017) Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива. Мурманск: Изд-во МГТУ, 148 с.
- Щипцов В.В. (2018). Промышленные минералы арктических районов Республики Карелия. *Разведка и охрана недр*. **8**, 48-53.
- Щипцов В.В., Иващенко В.И. (2018) Минерально-сырьевой потенциал Арктический районов Республики Карелия. *Труды КНЦ РАН*. **2**, 3-33.
- Chopin E.I.B., Alloway B.J. (2007) Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air and Soil Pollut.* **182**, 245-261.
- Ediagbonya T.F., Nmema E.E., Nwachukwu P., Cand Teniola O.D. (2015) Identification and quantification of heavy metals, anions and coliforms in waterbodies using enrichment factors. *Environ. Anal. Chem.* **2**, 146.
- Henriksen A., Kämäri I., Posh M., Wilander A. (1992) Critical loads of acidity: Nordic surface waters. *AMBIO*. **21**, 356-363.
- Henriksen A., Skjelkvale B.L., Moiseenko T. et al. Northern European lake survey 1995 (1998): Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales. *AMBIO*. **27**, 80-91.
- ICP-water report: Acidification of surface water in Europe and North America: Trends, biological recovery and heavy metals. (2007) NIVA-report water, 115 p.
- Jinwal A., Sovita D., Malik S. (2009) Some trace elements investigation in groundwater of Bhopal and Sehore district in Madhya Pradesh; India: Journal of applied science. *Environ. Manage.* **x**(14), 47-50.
- Krishna A.K., Mohan K.R., Murthy N.N., Periasamy V., Bipinkumar G., Manohar K., Srinivas R.S. (2013) Assessment of heavy metal contamination in soils around chromite mining areas, Nuggihalli, Karnataka, India. *Environ. Earth Sci.* **70**, 699-708.
- Krzysztof L., Wiechula D., Kornis I. (2003) Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environ. Int.* **30**, 159-165.
- Lee C.H. (2003) Assessment of contamination load on water, soil and sediment affected by the Kongjujiel mine drainage, Republic of Korea. *Environ. Geol.* **44**, 501-515.
- Krasovskaya T.M., Yevseev A.V., Solntzeva N.P. (2009) Environmental Hot-Spots and Impact Zones of the Russian Arctic. [Electronic resource], URL: <http://www.acops.org>.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1414-1419.
- Moiseenko T.I., Skjelkvale B.L., Gashkina N.A. et al. (2013) Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: Effects of air pollution and climate change. *Appl. Geochem.* **28**, 69-79.
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. (2019) Aquatic environment and anthropogenic factor effects on distribution of trace elements in surface waters of European Russia and Western Siberia. *Environ. Res. Lett.* **14**, 1-15.
- Moreno T., Oldroyd A., McDonald I., Gibbons W. (2007) Preferential fractionation of trace metals-metalloids into PM10 resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain. *Water, Air and Soil Pollut.* **179**, 93-105.
- Morin G., Calas G. (2006). Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* **2**(2), 97-101.
- Mosello R., Bianchi M. (1996) Geiss HAQUACON-Med-Bas "Acid rain analysis" (1994-1997) Ispra.
- Navarro A., Collado D., Carbonell M., Sanchez J.A. (2004) Impact of mining activities on soils in a semi-arid environment: sierra Almagrera district, SE Spain. *Environ. Geochem. Health.* **26**, 383-393.
- Navratil T., Minarik L. (2005) Trace elements and contaminants: Earth system history and natural variability IV, 35p.
- Reimann C., de Caritat P. (1998) *Chemical elements in the environment – Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 398 p.
- Reimann C., de Caritat P. (2000) Intrinsic flaws of element enrichment factors (EF's) in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5084-5091.
- Ryan J.D., Windom H.L. (1988) *A geochemical land statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. Metals in Coastal Environments of Latin America* (Berlin Heidelberg: Springer), p. 47-58.
- Saur E., Juste C. (1994) Enrichment of trace elements from long-range aerosol transport in sandy podzolic soils of southwest France. *Water, Air and Soil Pollut.* **73**, 235-246.
- Sun Y., Xie Z., Li J., Chen Z., Naidu R. (2006) Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure. *Environ. Geochem. Health* **28**, 73-78.
- Sutherland R.A. (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* **39**, 611-627.
- Skjelkvåle B.L., Stoddard J., Andersen T. (2001) Trends in surface water acidification in Europe and North America (1989-1998). *Water, Air and Soil Pollut.* **130**, 787-792.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**, 517-568.
- Soto-Varela F., Rodríguez-Blanco M.L., Taboada-Castro M.M., Taboada-Castro M.T., Oropeza-Mota J.L. (2014) Assessment of metal enrichment factors in waters draining a mixed-land-use catchment. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **46**, 332-8.
- Standard methods for the examination of water and wastewater (1992). Wash. (D.C.): Amer. Publ. Health Assoc.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. (1961) Distribution of elements in some major units of the Earth's crust Bull. Geol. Soc. Amer. **72**, 175 p.
- Wang S., Zhimin C., Dongzhao L., Zhichang Z., Li Guihai (2008) Concentration distribution and assessment of several heavy metals in sediments of west-four Pearl River Estuary. *Environ. Geol.* **55**(1), 963-97.