

В. А. Даувальтер

Гидрохимия озер в зоне влияния стоков производства железорудного сырья

С целью оценки современного экологического состояния проведено исследование химического состава воды 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 рН (до 7,6) воды исследуемых озер. Изменился качественный состав воды этих озер – класс воды сменился с гидрокарбонатного на сульфатный. Биотиты, входящие в состав гнейсов, к которым приурочены рудные тела железистых кварцитов, являются основными источниками поступления катионов K^+ и Mg^{2+} , амфиболы – Ca^{2+} и Na^+ . Поэтому повышение содержания основных ионов и минерализации воды озер вызвано поступлением фильтрационных вод хвостохранилищ и отвалов АО "Олкон". В воде озер зафиксировано увеличение содержания соединений азотной группы (нитрат-иона, аммоний-иона и общего азота), что связано с использованием взрывчатых веществ, содержащих азотные соединения, при проведении буровзрывных работ при добыче железных руд. 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 активности и уменьшению содержания органического вещества в воде озер. В озерах, принимающих стоки железорудного производства, зафиксированы наибольшие содержания Ni, Cu, Co, Al и Sr. В то же время концентрации Fe – наименьшие, что связано с повышением величины рН воды озер (снижает растворимость ионов Fe) и уменьшением содержания органического материала, так как Fe в озерных водах Мурманской области находится главным образом в составе органо-минеральных соединений.

Ключевые слова: гидрохимия озер, сточные воды, железорудное производство, качество воды

Информация о статье: поступила в редакцию 13.11.2018

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 [1]. Исследование экологического состояния водоемов Арктического региона имеет важное научное и прикладное значение в связи с глобальными изменениями климата и загрязнениями, усиливающимися в последние десятилетия. Существенный вклад в формирование химического состава вод вносит антропогенный фактор, накладываясь при этом на природные процессы [2]. 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 [1]. Огромные объемы переработанных горных пород, отсутствие их комплексного использования, малый процент извлекаемых ценных продуктов, устаревшие технологии обогащения, использующие большие объемы воды, громадные объемы мелкодисперсных отходов, сбрасываемые непосредственно в озера и русла рек, аэротехногенное загрязнение водосборов делают предприятия горно-перерабатывающих отраслей основными источниками загрязнения окружающей среды региона [1].

Горнодобывающая промышленность является одной из важнейших отраслей в России. Крупными железорудными предприятиями в Европейской части России являются Ковдорский и Оленегорский ГОКи 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 ГОКа, а в воде оз. Колозеро, принимающего сточные воды АО "Олкон", превышено содержание Cu, Mn и Zn [3]. 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 ГОКа [4]. Лебединский ГОК оказывает влияние на р. Осколец, приводя к увеличению содержания в воде сульфатов, нефтепродуктов, Mn и других веществ [5].

Оленегорский горно-обогатительный комбинат (АО "Олкон") является одним из крупнейших предприятий Евро-Арктического региона и самым северным в России производителем железорудного сырья. Комбинат входит в горнодобывающий дивизион международной вертикально интегрированной горно-металлургической компании ОАО "Северсталь". Сырьевая база представлена месторождениями железистых кварцитов с низким содержанием вредных примесей: фосфора и серы. Комбинат осуществляет добычу и переработку железосодержащих руд. 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 %. Из него производят ферритовые стронциевые порошки, используемые для изготовления магнитов и магнитной резины. Кроме того, комбинат является самым крупным в Мурманской области производителем строительного щебня и щебня для балластного слоя железнодорожных путей¹.

Цель исследований – оценка современного состояния озер в зоне влияния деятельности АО "Олкон" на основе изучения химического состава воды.

Материалы и методы

Для района исследований характерно обилие озер и мелких ручьев при отсутствии хорошо разработанной речной системы². 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., 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" (расположен 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 также загрязняется сточными водами Оленегорского механического завода и предприятиями Министерства обороны РФ. На западном берегу оз. Старое и на восточном берегу оз. Кахозеро расположены отвалы АО "Олкон". В оз. Старое через протоку из оз. Плоское поступают 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 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 города 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 [6]. 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 составе руд присутствуют также 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 малообъемных проб средние содержания вредных металлов следующие: Cu – $3,8 \cdot 10^{-3}$ %, Zn – $9,6 \cdot 10^{-3}$ %, Pb – $4,3 \cdot 10^{-4}$ %. Принимая во внимание химический состав руды и контактирующих горных пород можно ожидать, что сточные воды (рудничные, фильтрационные воды отвалов и хвостохранилищ) содержат повышенные концентрации тяжелых металлов и сульфатов, которые при поступлении в близлежащие водоемы способны изменить их химический состав.

¹ Электронный ресурс: <http://olcon.ru/> Последнее обращение 02.11.2018.

² Атлас Мурманской области. Мурманск, 1971. 33 с.

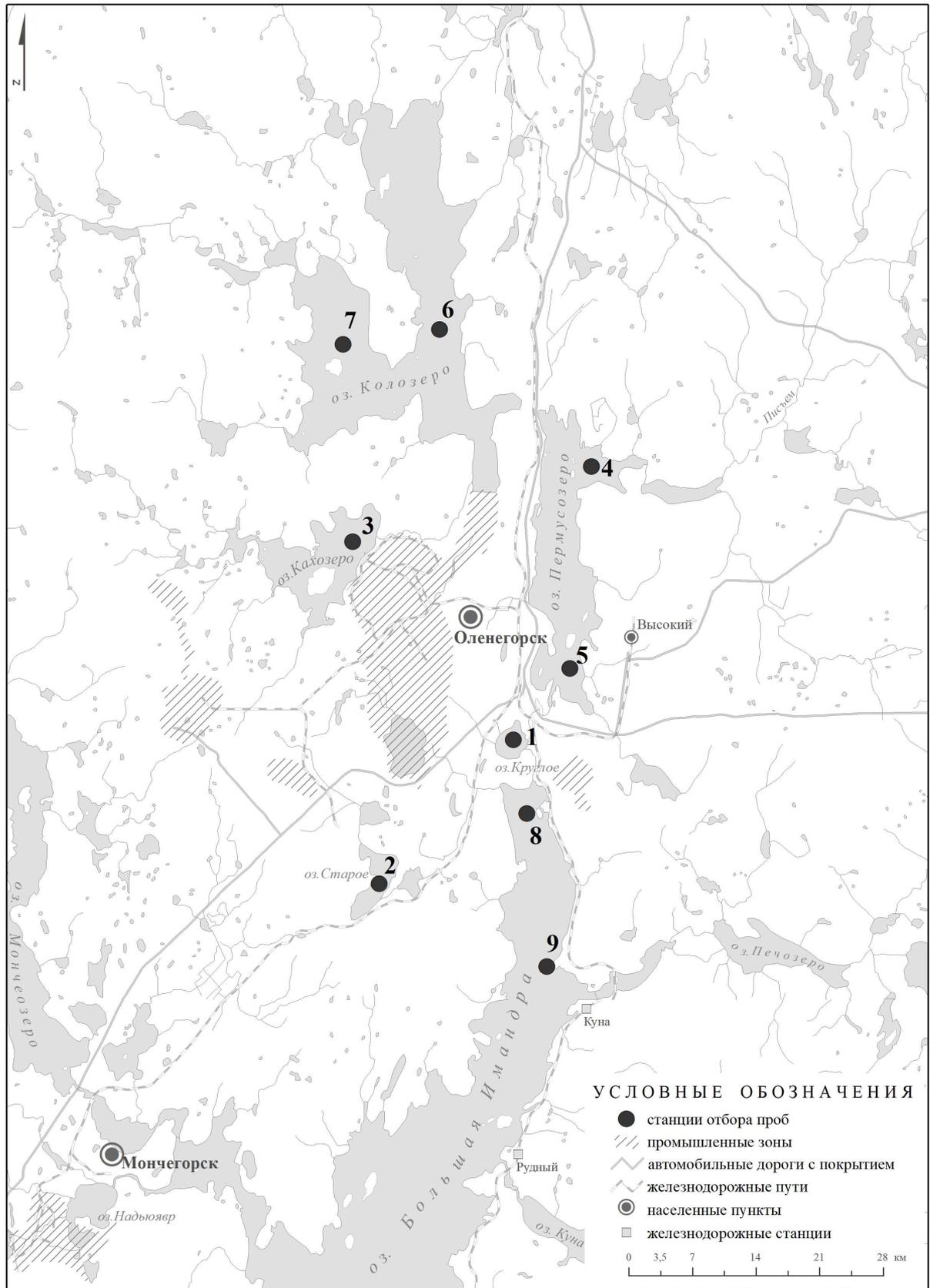


Рис. Карта расположения исследуемых водоемов
Fig. The map of the studied reservoirs' location

Таблица 1. Морфометрические показатели исследуемых озер
Table 1. Morphometric characteristics of the studied lakes

№ п/п	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	12 300	127	9
9	Б. Имандра – 2	-"	-"	-"	-"	-"	19

Примечание. Здесь и далее в таблицах 2–4 номера озер соответствуют номерам на рисунке.

С целью оценки экологического состояния водных объектов Оленегорского района Мурманской области, находящихся в зоне влияния промышленной деятельности горно-металлургических предприятий, Институтом проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН проведены гидрохимические исследования озер (рис.). Пробы воды с поверхностного слоя (1 м от поверхности) и придонного слоя (1 м от дна) озер отбирались 2-литровым пластиковым батометром. Химический состав воды определяли в Центре коллективного пользования Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН по единым методикам [7]. Контроль точности определения содержания химических элементов подтверждался участием в сравнительных испытаниях в рамках международной интеркалибрации [8]. Методика отбора и химического анализа проб воды подробно описана ранее [9]. Результаты анализов и перечень определяемых компонентов приведен в табл. 2–4.

Результаты и обсуждение

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 [9].

С началом деятельности АО "Олкон" состав воды близлежащих водоемов претерпел значительные изменения. Значение рН воды исследуемых озер изменяется в пределах от 7,0 до 7,55, и максимальные значения, находящиеся на границе между нейтральными и слабощелочными, характерны для озер Старое и Колозеро, в которые поступают фильтрационные воды из хвостохранилища и отвалов АО "Олкон" (табл. 2). В настоящее время минерализация воды озер в среднем равна 54 мг/л. Минерализация воды значительно увеличилась в озерах Старое и Колозеро и губе Куреньга оз. Имандра до 100, 66 и 60 мг/л соответственно. 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. Источником повышенного поступления SO_4^{2-} являются сульфиды, входящие в состав железистых кварцитов, а также выбросы SO_2 комбината "Североникель". Значительно увеличилось отношение $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$ в озерах Кахозеро 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 последних озер соответствует 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 тяжелых металлов повышают величину рН 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, а также в оз. Кахозеро, отношение между катионами щелочных металлов $[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]$ 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 Костомушского ГОКа, вода имеет необычный сульфатно-калиевый состав, содержание иона K^+ доходит до 50 мг/л, а SO_4^{2-} – до 150 мг/л [10]. 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 у других озер соотношение $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]/[Na^{+}+K^{+}]$ 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, Кахозеро и Колозеро вызвано поступлением фильтрационных вод хвостохранилищ и отвалов АО "Олкон". Озера Круглое и Пермусозеро, в которые не попадают стоки с хвостохранилищ и отвалов, сохранили природное соотношение главных ионов и минерализацию.

Таблица 2. Содержание главных ионов в воде исследуемых озер, мг/л
Table 2. The content of the basic ions in water of the studied lakes, mg/l

№ п/п	Озеро, станция	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl ⁻	ΣМ
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

Примечание. ΣМ – минерализация воды.

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 этом озере 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 [10]. 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 в воде озер, расположенных в фоновых районах Мурманской области.

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. Это – оз. 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 активности и уменьшению содержания органического вещества в озерах Старое и Пермусозеро, 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 ГОКа, что связано с увеличением доли поступления техногенных вод с низким содержанием органических веществ по сравнению с водами притоков с водосборной территории [10].

Таблица 3. Содержание биогенных элементов и органических веществ в воде исследуемых озер
Table 3. The content of nutrients and organic substances in water of the studied lakes

№ п/п	Озеро, станция	PO_4^{3+}	$P_{общ}$	NO_3^{-}	NH_4^{+}	$N_{общ}$	ПО*	$C_{орг}^{**}$	Si
		мкг/л							
1	Круглое	1,5	14	8,5	9,0	266	6,73	6,7	2,87
2	Старое	1,3	5	4 383	51,3	5 443	4,36	4,9	1,85
3	Кахозеро	0,5	9	639	22,8	1 309	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

Примечание. * – перманганатная окисляемость, ** – органический углерод.

В воде оз. Пермусозеро зафиксировано наибольшее содержание Fe (табл. 4), как и наибольшее содержание органического материала, что может свидетельствовать о преобладающем нахождении Fe в составе коллоидных органо-минеральных соединений [11]. Оно является биологически активным элементом и может поступать в воду после химического выветривания подстилающих горных пород, а также с промышленными и хозяйственно-бытовыми стоками [9]. В результате исследований [12] получен следующий ряд способности металлов к комплексообразованию с органическими лигандами в поверхностных водах Кольского Севера: Fe (99 %) > Cu (65 %) > Al (30 %) > Ni (25 %) > Zn (10 %) > Mn (< 1 %) > Sr (< 1 %); в скобках указан процент форм, закомплексованных с органическим веществом, от общего содержания металла. Сходный ряд активности металлов в процессах комплексообразования для поверхностных вод Кольского Севера был получен исследованиями М. И. Дину [13]. Высокой способностью к комплексообразованию обладает железо, что объясняется его физико-химическими свойствами (радиусом ионов и зарядами, конфигурационными свойствами) [14]. Довольно высокое содержание Fe отмечено в воде озер Круглое и Кахозеро – более 60 мкг/л, в которых так же, 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 гидроокиси трехвалентного железа при уменьшении pH с 8 до 6 увеличивается на четыре порядка [15]. 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 выпадение в осадок гидроксидов Fe и поступление их в донные отложения (ДО) [16].

Наименьшая концентрация Mn, как и Fe, отмечена в оз. Старое, но в оз. Колозеро 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+} [16]. Поэтому в оз. Колозеро Mn, поступивший в составе фильтрационных вод, не успевает окислиться и выпасть в осадок в виде гидроксидов. При значениях pH, характерных для поверхностных вод, окисление марганца протекает довольно медленно [11]. 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 соединений Fe [11]. В оз. Кахозеро содержание Mn довольно низкое (14 мкг/л), в остальных озерах концентрации Mn находятся в пределах от 20 до 46 мкг/г.

Таблица 4. Содержание микроэлементов в воде исследуемых озер, мкг/л
Table 4. The content of trace elements in water of the studied lakes, µg/l

№ п/п	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

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" [17]. Это озеро из всех исследуемых малых озер ближе всех расположено к комбинату. Похожие концентрации тяжелых металлов (Ni, Cu и Co) зафиксированы в воде оз. Кахозеро, а также губы Куреньга оз. Большая Имандра на ст. 9, что связано с поступлением этих металлов со стоками комбината "Североникель" из оз. Нюдъявр, где содержания Ni и Cu доходят до 600 и 400 мкг/л соответственно [18], через губу Монче, в воде которой содержание Ni и Cu равно 34 и 12 мкг/л соответственно [9]. Довольно высокие значения коэффициента корреляции ($r = 0,54-0,78$) концентраций соединений азотной группы и металлов Ni, Cu и Co говорят о едином источнике их поступления, которым является деятельность АО "Олкон".

Гнейсы биотитового и амфиболового состава содержат большое количество щелочноземельных металлов и Al, что повлияло на повышенные концентрации не только главных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , но и Sr и Al в воде озер, в которые поступают фильтрационные воды хвостохранилища АО "Олкон". 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 [9]. 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 об их поступлении из одного источника. Наибольшее содержание Al зафиксировано в оз. Кахозеро (табл. 4), что связано с поступлением этого металла в составе сточных вод отвалов АО "Олкон". В остальных озерах концентрации Al меньше или равны принятому условно-фоновому содержанию <30 мкг/л [9]; только в воде ст. 4 оз. Пермусозеро эта величина незначительно превышена.

Заключение

Горнодобывающая промышленность, являясь одной из важнейших отраслей России, в том числе и Арктической зоны, вносит значительный вклад в преобразование окружающей среды, облика поверхности, также часто оказывает негативное влияние на состояние наземных и водных экосистем.

С началом деятельности АО "Олкон" состав воды водоемов, принимающих фильтрационные воды хвостохранилища и отвалов, претерпел значительные изменения. Увеличилась минерализация (с природных значений 20–30 до 100 мг/л) и значения pH (с нейтральных 6,4–7,2 до слабощелочных 7,6) воды исследуемых озер. Изменился также и качественный состав воды этих озер – класс воды сменился с гидрокарбонатного на сульфатный. Источником повышенного поступления SO_4^{2-} являются сульфиды, входящие в состав железистых кварцитов, а также атмосферные выбросы SO_2 комбината "Североникель". Биотиты ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$), входящие в состав гнейсов, к которым приурочены рудные тела железистых кварцитов, являются основными источниками поступления главных катионов K^+ и Mg^{2+} , амфиболы – Ca^{2+} и Na^+ . Поэтому повышение содержания основных ионов и минерализации воды озер вызвано поступлением фильтрационных вод хвостохранилищ и отвалов АО "Олкон". В озерах, принимающих стоки комбината, зафиксировано максимальное содержание K^+ . В этих озерах отношение между катионами щелочных металлов $[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]$ находится в пределах от 2 до 4, тогда как в озерах, не затронутых прямым влиянием стоков комбината, соотношение этих катионов – от 6 до 11. В озерах, загрязняемых стоками комбината, соотношение суммы ионов щелочноземельных металлов к сумме ионов щелочных металлов в пределах от 3 до 4,5, в то время как у озер, не затронутых влиянием стоков комбината, соотношение $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ меньше (0,5–1,4).

В воде озер зафиксировано увеличение содержания соединений азотной группы (нитрат-иона, аммоний-иона и общего азота), что связано с использованием взрывчатых веществ, содержащих азотные соединения, при проведении буровзрывных работ при добыче железных руд. 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 активности и уменьшению содержания органического вещества в воде озер.

В озерах, принимающих стоки железорудного производства, зафиксированы наибольшие содержания Ni, Cu, Co, Al и Sr, поступающих в составе фильтрационных вод отвалов в результате окисления сульфидов, а также с атмосферными выбросами комбината "Североникель". Несмотря на поступление сточных вод железорудного производства, концентрации Fe в этих озерах наименьшие, что связано с повышением величины pH воды озер (снижающей растворимость ионов Fe) и уменьшением содержания органического материала, так как Fe в озерных водах Мурманской области находится главным образом в составе органо-минеральных соединений.

Благодарности

Автор благодарит сотрудников лаборатории водных экосистем ИППЭС КНЦ РАН мл. науч. сотрудника, канд. геогр. наук Кудрявцеву Л. П. и вед. инженера Павлову А. С. за выполнение химических анализов, мл. науч. сотрудника Петрову О. В. за построение карты.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 и частично поддержана из средств гранта РФФИ (18-05-60125).

Библиографический список

1. Kashulin N. A., Dauvalter V. A., Denisov D. B., Valkova S. A., Vandysh O. I. [et al.]. Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk region, Russia // Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2017. V. 52, Iss. 9. P. 921–929. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1318633>.
2. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 2010. 266 с.
3. Калабин Г. В., Воробьев А. Е., Джаниянц А. В., Салазкин М. Г. Исследование техногенного воздействия железорудных карьеров Европейской части России на окружающую среду // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2002. № 12. С. 8–13.

4. Попков Р. А. Влияние Михайловского горнопромышленного комплекса КМА на водные ресурсы : автореф. дис. ... канд. геогр. наук : 25.00.27. Курск, 2008. 24 с.
5. Колмыков С. Н. Гидрохимический анализ состояния рек, подверженных влиянию горнодобывающей промышленности на территории Белгородской области : автореф. дис. ... канд. геогр. наук : 25.00.27. Белгород, 2008. 23 с.
6. Минеральные месторождения / отв. ред. В. И. Смирнов. М. : Недра, 1981. 182 с.
7. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А. Д. Семенова. Л. : Гидрометеоздат, 1977. 541 с.
8. Intercomparison–2016. 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni. ICP Waters report 129/2016. Oslo : Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, 2016. 72 p.
9. Моисеенко Т. И., Даува́льтер В. А., Лукин А. А., Кудрявцева Л. П., Ильяшук Б. П. [и др.]. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М. : Наука, 2002. 402 с.
10. Лозовик П. А., Галахина Н. Е. Изменение химического состава воды системы р. Кенти в результате техногенного влияния // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2017. № 3. С. 21–35.
11. Никаноров А. М. Гидрохимия. 2-е изд., перераб. и доп. СПб. : Гидрометеоздат, 2001. 444 с.
12. Родюшкин И. В. Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах на Кольского Севере : дис. ... канд. геогр. наук : 11.00.11. СПб., 1995. 161 с.
13. Дину М. И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах : монография. Тюмень: Изд-во Тюменского гос. ун-та, 2012. 166 с.
14. Моисеенко Т. И. Влияние геохимических факторов водной среды на биоаккумуляцию металлов в организме рыб // Геохимия. 2015. № 3. С. 222–233.
15. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды. М. : Недра, 1976. 248 с.
16. Даува́льтер В. А., Ильяшук Б. П. Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита // Геохимия. 2007. № 6. С. 680–684.
17. Даува́льтер В. А., Даува́льтер М. В., Салтан Н. В., Семенов Е. Н. Химический состав атмосферных выпадений в зоне влияния комбината "Североникель" // Геохимия. 2008. № 10. С. 1131–1136.
18. Даува́льтер В. А., Даува́льтер М. В., Салтан Н. В., Семенов Е. Н. Химический состав поверхностных вод в зоне влияния комбината "Североникель" // Геохимия. 2009. № 6. С. 628–646.

References

1. Kashulin N. A., Dauvalter V. A., Denisov D. B., Valkova S. A., Vandysh O. I. [et al.]. Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk region, Russia // Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2017. V. 52, Iss. 9. P. 921–929. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1318633>.
2. Moiseyenko T. I., Gashkina N. A. Formirovaniye khimicheskogo sostava vod ozer v usloviyakh izmeneniya okruzhayushchey sredy [The formation of the chemical composition of lake waters in changing environment]. М. : Nauka, 2010. 266 p.
3. Kalabin G. V., Vorob'yev A. Ye., Dzhanyants A. V., Salazkin M. G. Issledovaniye tekhnogenogo vozdeystviya zhelezorudnykh kar'yerov Yevropeyskoy chasti Rossii na okruzhayushchuyu sredu [Study of the technogenic impact of iron ore quarries in the European part of Russia on the environment] // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2002. N 12. P. 8–13.
4. Popkov R. A. Vliyaniye Mikhaylovskogo gornopromyshlennogo kompleksa KMA na vodnyye resursy [The influence of the Mikhailovsky mining industrial complex of KMA on water resources] : avtoref. dis. ... kand. geogr. nauk : 25.00.27. Kursk, 2008. 24 p.
5. Kolmykov S. N. Gidrokhimicheskiy analiz sostoyaniya rek, podverzhennykh vliyaniyu gornodobyvayushchey promyshlennosti na territorii Belgorodskoy oblasti [Hydrochemical analysis of the condition of rivers affected by the mining industry in the Belgorod Region] : avtoref. dis. ... kand. geogr. nauk : 25.00.27. Belgorod, 2008. 23 p.
6. Mineral'nyye mestorozhdeniya [Mineral deposits] / отв. ред. В. И. Смирнов. М. : Недра, 1981. 182 с.
7. Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi [Manual on chemical analysis of surface land waters] / pod red. A. D. Semenova. L. : Gidrometeoizdat, 1977. 541 p.
8. Intercomparison–2016. 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni. ICP Waters report 129/2016. Oslo : Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, 2016. 72 p.
9. Moiseyenko T. I., Dauval'ter V. A., Lukin A. A., Kudryavtseva L. P., Il'yashuk B. P. [i dr.]. Antropogennyye modifikatsii ekosistemy ozera Imandra [Anthropogenic modification of the ecosystem of Lake Imandra]. М. : Nauka, 2002. 402 p.

10. Lozovik P. A., Galakhina N. Ye. *Izmeneniye khimicheskogo sostava vody sistemy r. Kenti v rezul'tate tekhnogenogo vliyaniya* [Changes in the chemical composition of water system of the River Kenti as a result of technogenic influence] // *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2017. N 3. P. 21–35.

11. Nikanorov A. M. *Gidrokhiimiya* [Hydrochemistry]. 2-ye izd., pererab. i dop. SPb. : Gidrometeoizdat, 2001. 444 p.

12. Rodyushkin I. V. *Osnovnyye zakonomernosti raspredeleniya metallov po formam v poverkhnostnykh vodakh na Kol'skogo Severe* [The main regularities of the distribution of metals by forms in the surface waters of the Kola North] : dis. ... kand. geogr. nauk : 11.00.11. SPb., 1995. 161 p.

13. Dinu M. I. *Vliyaniye funktsional'nykh osobennostey gumusovykh veshchestv na formy nakhozhdeniya metallov v prirodnykh vodakh* [The influence of functional features of humic substances on the forms of the presence of metals in natural waters] : monografiya. Tyumen': Izd-vo Tyumenskogo gos. un-ta, 2012. 166 p.

14. Moiseyenko T. I. *Vliyaniye geokhimicheskikh faktorov vodnoy sredy na bioakkumulyatsiyu metallov v organizme ryb* [Influence of geochemical factors of the aquatic environment on the bioaccumulation of metals in the fish body] // *Geokhiimiya*. 2015. N 3. P. 222–233.

15. Beus A. A., Grabovskaya L. I., Tikhonova N. V. *Geokhiimiya okruzhayushchey sredy* [Geochemistry of the environment]. M. : Nedra, 1976. 248 p.

16. Dauval'ter V. A., Ilyashuk B. P. *Usloviya obrazovaniya zhelezo-margantsevykh konkretyy v donnykh otlozheniyakh ozer v predelakh Baltiyskogo kristallicheskogo shchita* [Conditions for the formation of iron-manganese nodules in bottom sediments of lakes within the Baltic crystalline shield] // *Geokhiimiya*. 2007. N 6. P. 680–684.

17. Dauval'ter V. A., Dauval'ter M. V., Saltan N. V., Semenov Ye. N. *Khimicheskiy sostav atmosferynykh vypadeniy v zone vliyaniya kombinata "Severonikel"* [The chemical composition of atmospheric deposition in the zone of influence of the Severonikel plant] // *Geokhiimiya*. 2008. N 10. P. 1131–1136.

18. Dauval'ter V. A., Dauval'ter M. V., Saltan N. V., Semenov Ye. N. *Khimicheskiy sostav poverkhnostnykh vod v zone vliyaniya kombinata "Severonikel"* [The chemical composition of surface waters in the zone of influence of the Severonikel plant] // *Geokhiimiya*. 2009. N 6. P. 628–646.

Сведения об авторе

Даува́льте́р Влади́мир Андре́евич – мкр Академгородок, 14а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, д-р геогр. наук, гл. науч. сотрудник, профессор; e-mail: vladimir@inep.ksc.ru;
ул. Ферсмана, 50а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, профессор

Dauval'ter V. A. – 14a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Dr. of Geogr. Sci., Leading Researcher, Professor;
e-mail: vladimir@inep.ksc.ru
50a, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Professor

V. A. Dauvalter

Lakes hydrochemistry in the zone of influence of iron-mining industry waste waters

To assess the current ecological state, a study has been conducted on the chemical composition of the lakes' waters which to varying degrees are influenced by the effluents of Olkon JSC (the town of Olenegorsk, the Murmansk region) mined and processed iron ores. The composition of the water of nearby reservoirs has undergone significant changes with the beginning of the activities of Olkon JSC. Mineralization (up to 100 mg/l) and pH values (up to 7.6) of the water of the studied lakes have increased. The qualitative composition of the water of these lakes also changed – the water class has changed from bicarbonate to sulphate. The biotites that make up the gneisses to which the ore bodies of ferruginous quartzites are confined are the main sources of cations K^+ and Mg^{2+} , and amphiboles – Ca^{2+} and Na^+ . Therefore, the increase in the content of basic ions and the mineralization of lake water is caused by the inflow of filtration water from tailing and waste dumps of Olkon JSC. The advanced content of the nitrogen group compounds (nitrate ion, ammonium ion and total nitrogen) has been recorded in the lakes' water. This increase is associated with the use of explosives containing nitrogen compounds during drilling and blasting operations for the extraction of iron ores. The content of NO_3^- in water of some lakes is higher than the content of the basic ions Na^+ , K^+ , Cl^- in terms of equivalent concentrate ion. The flow of pollutants in the composition of wastewater has led to the suppression of biological activity and a decrease in the content of organic matter in the lake water. The highest levels of Ni, Cu, Co, Al, and Sr are recorded in lakes that receive iron ore production effluent. At the same time Fe concentrations are the smallest, which is associated with the pH value increase in the lake water (which decreases the solubility of Fe ions), and with the decrease in the content of organic material, as far as Fe in the lake waters of the Murmansk region is found mainly in the composition of organo-mineral compounds.

Key words: lake hydrochemistry, waste waters, iron ore production, water quality

Article info: received 13.11.2018