

УДК 550.47

## РОЛЬ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ПЕРИОД СНИЖЕНИЯ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

© 2024 г. Т. И. Моисеенко<sup>а</sup>, \*, Е. О. Льюмменс<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

В статье рассматриваются антропогенные и биогеохимические процессы, которые влияют на формирование вод и донных отложений субарктического озера Имандра. Приведены данные многолетних наблюдений, показывающие изменения химического состава вод в период максимального загрязнения и после снижения антропогенной нагрузки в последние 30 лет. Установлено, что содержание токсичных металлов в воде снизилось, однако вследствие потепления климата увеличилось поступление органического вещества и биогенных элементов, что стимулировало повышение интенсивности продукционных процессов. Обогащение вод в период интенсивного загрязнения тяжелыми металлами привело к их накоплению в донных отложениях (ДО), при этом наиболее высокие концентрации металлов выявлены в поверхностных слоях, которые относятся к современному периоду осадконакопления. Показано развитие в придонных горизонтах бескислородных условий вследствие осаждения и окисления органического вещества, которые приводят к круговороту металлов, препятствующему их захоронению. Рассматриваются физико-химические и биогеохимические процессы, объясняющие диффузию металлов к поверхности донных отложений и формирование аномально высоких концентраций элементов в поверхностных слоях ДО. Высказана гипотеза о появлении начального этапа диагенеза в донных отложениях.

**Ключевые слова:** донные отложения, биогеохимические процессы, металлы, органическое вещество, осаждение, накопление

**DOI:** 10.31857/S0016752524010062, **EDN:** MSLQHM

### ВВЕДЕНИЕ

Методы геохимической и палеоэкологической реконструкций изменений климата и окружающей среды приобрели высокую значимость в последние годы как основа понимания прошлых и прогноза будущих изменений природы. Донные отложения (ДО) озер содержат информацию о происходящих изменениях климата и окружающей среды в голоцене, их влиянии на водные экосистемы (Batterbee et al., 2002; Моисеенко и др. 2000, 2012; Таций и др., 2020). Опубликована серия книг, освещающая результаты современных палеоэкологических исследований, которые показывают значимость долговременных рядов исследований в арктической зоне и наиболее близко соответствуют задачам палеорекоkonструкций (Dauvalter et al., 2001; Berglund et al., 2003; Marianne et al., 2012). Анализируя слой за слоем геохимический состав ДО с определением возраста слоев ДО, можно восстановить природное

состояние озера и изменения, которые претерпевала природа в последнее столетие в результате изменения климата и антропогенной деятельности.

Водная система на границе раздела водный слой и донные отложения (ДО) представляет собой динамичную систему, где ежеминутно протекают сложные биогеохимические процессы между веществом (элементами) и биотой: взаимодействия (ковариации), адсорбция и десорбция, поглощение и аккумуляция живыми организмами, высвобождение, круговорот в придонных слоях, осаждение и захоронение. Поэтому содержание элементов в ДО интегрально отражает протекающие биогеохимические процессы как в период нарастания потоков загрязнений, так и их снижения (Леонова и др. 2018; Chen et al., 2019; Li, Şengö, 2020; Newsome, 2020).

Наиболее сложным теоретическим вопросом является понимание, каким образом гидрологические и биогеохимические процессы в водах придонных

горизонтов и слоях донных отложений влияют на седиментацию элементов и насколько соответствует тот или иной слой донных отложений конкретному отрезку времени? Если мы имеем дело с кернами льда или глубокими небольшими озерами, то в данных условиях привязка к времени сформированных слоев ДО имеет высокую степень достоверности. Однако в более крупных водных системах необходимо учитывать весь комплекс биогеохимических процессов, которые формируют донные отложения. Ряд работ демонстрируют, что в илах некоторых озер развиваются диагенетические процессы с образованием минералов, преимущественно пирита (Мальцев и др., 2019; Кокрятская и др., 2020; Osleger, 2008; Li, Şengö, 2020; Maltsev и др., 2022).

Целью работы было: 1) проанализировать состояние качества вод и ДО в доиндустриальный период и в периоды нарастания и снижения влияния сточных вод; 2) дать оценку вновь сформированным ДО под воздействием стоков различных производств; 3) обосновать ключевые биогеохимические процессы, определяющие круговорот и седиментацию элементов в ДО в условиях накопленного на дне комплексного загрязнения.

Изменения окружающей среды и климата в арктических регионах происходят в последние годы стремительно и драматично. Известно, что природа Арктики чрезвычайно уязвима к загрязнению окружающей среды в силу низкого уровня массы и энергообменов в холодных широтах и замедленных процессов самоочищения. Одним из наиболее загрязняемых водоемов в арктической зоне было озеро Имандра, на водосборе которого сосредоточены крупные горнодобывающие и металлургические производства. Начиная с 1980-х годов прошлого века проводились эпизодические экспедиции по изучению химического состава вод и содержаний тяжелых металлов в воде и в ДО. С 1990 г. антропогенная нагрузка резко снизилась и качество вод стало восстанавливаться (Моисеенко и др., 2002). Последний более чем 40-летний период изучения озера можно отнести к неэкологическим исследованиям, что позволяет результаты натурных работ соотнести с результатами палеоэкологического анализа.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Водосборная территория озера отличается большим количеством месторождений природных ископаемых, что привело к развитию крупного промышленного комплекса и значительному техногенному воздействию на водоем, которое началось в 1930–1940-е гг. и достигло максимума в 1980-е гг. На восточной части оз. Имандра было открыто уникальное месторождение апатит-нефелиновых руд, по реке Белой с рудника сточные воды стали

попадать непосредственно в озеро, достигая максимума в 70-е гг. XX в. и с последующим снижением в результате введения оборотного водоснабжения и сокращением производства. В северной части озера – Большой Имандры, в 1938 г. был открыт комбинат “Североникель”, сточные воды которого стали поступать в залив Монче. Максимум воздействия комбината пришелся также на 1970–1980 гг. В составе поступающих в озеро сточных вод отмечаются высокие концентрации меди, никеля, нефтепродуктов и других загрязняющих веществ. На самый северный залив озера Куреньга главным образом влиял горно-обогатительный комбинат Оленегорский ГОК (Моисеенко и др., 2002) (рис. 1).

По своим природным характеристикам озеро относилось в олиготрофным водоемам, характеризующимся крайне низким содержанием растворенных солей. Впадение множества незамерзающих горных рек Хибинского массива и Чуна–тундр обеспечивало круглогодичное насыщение вод кислородом (Семенович, 1940).

Нарастание антропогенной нагрузки на озеро Имандра шло с 1940-х гг. прошлого века и достигло максимума к 1980-м гг. Тысячи тонн отходов производства поступали в водоем без должной очистки, что привело к кардинальным изменениям качества вод, донных отложений и всей экосистемы озера. В непосредственной близости к озеру расположены ряд крупных городов, сбрасывающих коммунальные стоки в водоем, к таким городам относятся Мончегорск, Кировск, Апатиты. Наряду с загрязнением вод тяжелыми металлами, взвешенными веществами, антропогенное воздействие оказывали хозяйственно-бытовые стоки городов и поселков, а также аэротехногенное загрязнение водосборов дымовыми выбросами производств. Введение систем очистки сточных вод и оборотного водопользования привело в текущем столетии к значительному снижению техногенного воздействия на озеро. Последние исследования показали, что состояние озера улучшилось, концентрации токсичных металлов в воде значительно снизились, качество вод улучшилось, однако структура экосистемы и биогеохимические циклы изменились по сравнению с природными показателями (Моисеенко, Денисов, 2019).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В основу работы легло обобщение результатов многолетних исследований, которые проводились на озере Имандра с 1978 по 2008 гг. (Моисеенко и др., 2002), а также результаты последней комплексной съемки 2018 г. В этот год были отобраны и проанализированы пробы воды (поверхностный и придонный горизонты), а также колонки ДО на

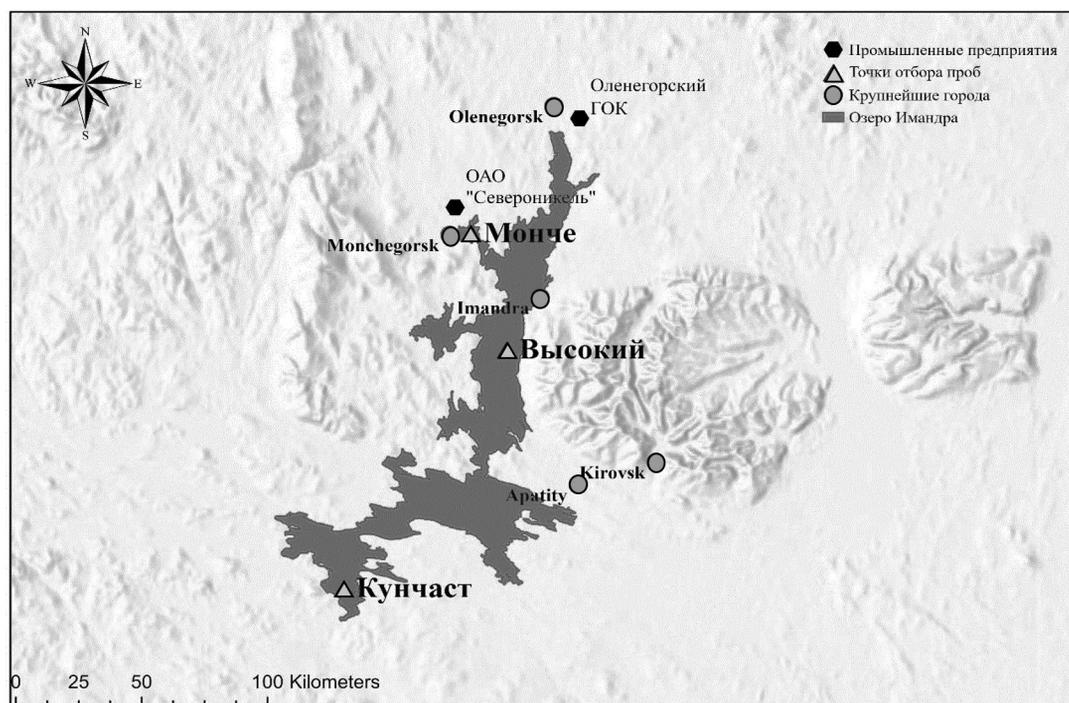


Рис. 1. Озеро Имандра. Крупные города и промышленные предприятия на водосборе.

трех участках озера: в заливе Монче (куда поступали стоки комбината “Североникель”), в центральной части северного плеса, а также в относительно незагрязненной части Имандры.

**Химический состав вод.** Пробы воды отбирались стандартным батометром с двух горизонтов (поверхностный и придонный) в полиэтиленовые бутылки фирмы Nalgen®, поверхность материала которых не имеет сорбирующих свойств. Бутылки были тщательно очищены в лаборатории и непосредственно перед отбором дважды ополаскивались водой из исследуемого озера. На химический анализ отбирались пробы воды объемом 0.5 л. Дополнительно отбирались пробы воды объемом 20 мл и подкислялись для определения концентраций металлов. Поверхностную воду отбирали с глубины 0.2 м от водной поверхности, придонную воду отбирали 0.5 м от поверхности ДО согласно общепринятым методам. Химические показатели качества воды: рН, электропроводность ( $\chi$ ),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , щелочность (Alk),  $\text{Cl}^-$ , цветность (Цв), содержание растворенного органического вещества (РОВ) по перманганатной окисляемости,  $\text{NH}_4^+$ , общего азота,  $\text{PO}_4^{3-}$ , общего фосфора, Si выполнены по единым методикам в Институте Проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН) в соответствии с рекомендациями (Eaton, 1992). Концентрации микроэлементов в подготовленных водных пробах определялись

атомно-абсорбционным методом (GFAAS, model Perkin-Elmer 5000, Corp., Norwalk, USA) с непламенной атомизацией (HGA-400) в лаборатории ИППЭС КНЦ РАН.

**Геохимия донных отложений.** Для исследования анализировались колонки ДО, отобранных пробоботборником гравитационного типа в 2018 г. Рассмотрены 3 точки на оз. Имандра – 1) залив Монче (Большая Имандра), зона расположения данной точки отбора подвержена влиянию сточных вод комбината “Североникель”; 2) у о. Высокий (Большая Имандра), зона испытывает остаточное влияние медно-никелевого производства “Североникель”, а также стоков железорудного комбината АО “Олкон”; в этой точке может отражаться влияние стоков ПО “Апатит”; 3) залив Кунчаст (Бабинская Имандра), зона с условно фоновым геохимическим состоянием без непосредственного загрязнения от промышленных производств. Высота колонок составила – в т. Монче – 30 см, т. Высокий – 36 см, т. Кунчаст – 15 см.

Послойный анализ геохимического состава донных отложений озер проведен в ГЕОХИ РАН. Пробоподготовка и разложение проводились стандартными методами, содержание элементов в образцах донных отложений после их разложения определялось методом ICP-MS (X-7 ICP-MS Thermo Electron).

**Датирование по <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs.** Для получения средней скорости седиментации было проведено определение активности Pb-210 по длине исследуемой колонки. Как правило, при этом помимо Pb-210 определяют Ra-226, чтобы учесть долю Pb-210, находящегося в равновесии с Ra-226. Определение средних скоростей седиментации донных осадков по методу неравновесного Pb-210 основано на следующих основных положениях: поток избыточного Pb-210 в ДО постоянен (так называемая модель “постоянного потока”); скорость накопления отложений постоянна во времени; активность Pb-210, обусловленная распадом Ra-226, не меняется с глубиной.

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

*Химический состав воды*

На рис. 2 представлены данные по поступлению никеля в составе сточных вод и его содержания в водах озера непосредственно вблизи источника (залив Монче), а также в центральной части Имандры – у острова Высокий (на удалении около 60 км). На основе этих данных были выделены условно два периода времени – индустриальный с 1970-х гг. до начала 2000-х (хотя сброс сточных вод велся и значительно раньше) и современный период 2012–2018 гг. Средние значения параметров для поверхностного и придонного слоев представлены в таблице 1.

Для сравнения были использованы отрывочные данные первых экспедиций (Семенович, 1940), отражающие природные характеристики вод озера, а также из незагрязненных отдаленных неосвоенных участков до 1974 г. (Чижиков, 1980): фоновая

концентрация кальция для оз. Имандра составляла – 1.6–4.0 мг/л, натрия и калия суммарно – 2.5–7.5 мг/л, фосфатов – 4–8 мкг/л, алюминия – 30 мкг/л, железа – 34 мкг/л, марганца – 5.6 мкг/л, растворенного органического вещества (РОВ) – 3–5 мг/л, никеля – 1 мкг/л, меди – 1 мкг/л, цинка – 2 мкг/л.

В период максимальных нагрузок (1970–1990 гг.) со стороны указанных производств химический состав вод сильно видоизменяется в плесе Большая Имандра, максимально в заливе Монче, что закономерно. Если проанализировать содержание металлов в воде, то их концентрации возросли в десятки раз, особенно в придонных горизонтах вод. Сопряженно увеличились концентрации основных ионов минерализации. Прослеживается также нарастание концентраций фосфора (табл. 1).

Снижение сбросов сточных вод 1990–2018 гг. благодаря введению очистных сооружений, а также частичного оборотного использования привели к снижению поступления загрязняющих веществ, особенно тяжелых металлов к современному периоду. Рассмотрим данную тенденцию на примере залива Монче (табл. 1): концентрация фосфора (P) уменьшилась в среднем с 63 до 33 мкг/л, Ni с 53 до 30 мкг/л, цинка с 22 до 2.7 мкг/л, стронция (Sr) с 53 до 38 мкг/л и т.д. Аналогичные изменения показаны и для двух других анализируемых точек (табл. 1). В то же время концентрации основных металлов – Ni, Cu, Pb, Sr повсеместно превышают фоновые показатели, даже в зонах озера, отдаленных от всех производств. Следует подчеркнуть значительное нарастание общих форм фосфора в воде в современный период на фоне снижения их биодоступных форм как признак активации продукционных процессов в озере (Moiseenko, Sharov, 2019).



**Рис. 2.** Динамика поступления никеля в составе сточных вод и концентрация в воде в зонах отбора проб на озере Имандра (в заливе Монче и у о. Высокий).

**Таблица 1.** Средние значения химических показателей в воде (числитель – поверхностный слой, знаменатель – придонный слой) в точках отбора проб на озере Имандра

Год	Ca, мг/л	Na, мг/л	P, мкг/л	Al, мкг/л	Fe, мкг/л	POB, мг/л	Mn, мкг/л	Ni, мкг/л	Cu, мкг/л	Zn, мкг/л	Sr, мкг/л	Si, мкг/л
<b>Монче (n = 25)</b>												
1990–2018	<u>3.63</u>	<u>16.2</u>	<u>32.7</u>	<u>27.0</u>	<u>26.0</u>	<u>3.56</u>	<u>13.5</u>	<u>29.6</u>	<u>10.2</u>	<u>2.67</u>	<u>38.0</u>	<u>1.11</u>
	4.29	29.4	51.4	31.4	61.1	3.73	22.2	53.4	15.4	3.21	45.2	1.12
1970–1990	<u>3.61</u>	<u>11.5</u>	<u>62.8</u>	<u>12.0</u>	<u>20.0</u>	<u>3.62</u>	–	<u>53.0</u>	<u>5.20</u>	<u>22.0</u>	<u>53.0</u>	<u>1.08</u>
	3.74	9.45	43.2	12.0	60.0	3.60		71.6	4.80	20.0	49.0	2.24
<b>Высокий (n = 16)</b>												
1990–2018	<u>4.08</u>	<u>15.5</u>	<u>19.0</u>	<u>40.5</u>	<u>2.26</u>	<u>2.87</u>	<u>9.53</u>	<u>14.9</u>	<u>5.52</u>	<u>4.12</u>	<u>65.6</u>	<u>0.36</u>
	4.00	15.7	28.1	64.5	26.7	2.91	15.5	15.2	5.85	2.35	71.2	0.41
1970–1990	<u>4.01</u>	<u>15.1</u>	<u>40.4</u>	<u>25.0</u>	<u>54.7</u>	<u>3.30</u>	–	<u>61.6</u>	<u>2.75</u>	<u>36.0</u>	<u>53.0</u>	<u>0.61</u>
	4.43	15.4	84.6	890	103	3.64		72.0	1.00	165	53.0	0.76
<b>Кунчаст (n = 38)</b>												
1990–2018	<u>3.51</u>	<u>6.32</u>	<u>6.68</u>	<u>24.9</u>	<u>15.8</u>	<u>3.12</u>	<u>1.10</u>	<u>3.05</u>	<u>3.58</u>	<u>4.48</u>	<u>44.2</u>	<u>1.10</u>
	3.40	6.03	5.43	25.4	18.5	3.29	2.45	2.90	2.90	4.56	41.4	1.10
1970–1990	<u>3.45</u>	<u>5.17</u>	<u>21.6</u>	<u>28.0</u>	<u>29.8</u>	<u>3.69</u>	<u>5.50</u>	<u>8.20</u>	<u>2.35</u>	<u>15.5</u>	<u>27.2</u>	<u>1.18</u>
	3.34	5.41	30.4	26.7	28.0	3.57	6.50	10.8	4.40	23.0	24.0	1.33

*Химический состав донных отложений*

Для каждого из трех рассматриваемых участков озера была определена скорость осадконакопления по результатам изотопного анализа свинца (по Pb-210), и рассчитано количество лет, уходящих на формирование одного сантиметра слоя ДО, для всех пунктов оно составляет 6 лет. Согласно данным расчетам, был определен возраст каждого слоя колонок. Далее по характеру распределения геохимических характеристик по глубине ДО было выделено три основных слоя:

1. Слой (9 см и ниже), соответствующий фоновому периоду, с наименьшим антропогенным воздействием на водоем (примерно до 1960-х гг.);

2. Слой (4–8 см), соответствующий периоду с максимальным техногенным влиянием (1970–2000 гг.);

3. Слой (1–3 см), соответствующий современному периоду (верхний сантиметр колонки, 2001–2018 гг.).

В таблице 2 представлены средние значения, а также минимумы и максимумы геохимических показателей, рассчитанные для трех исследуемых периодов времени по трем станциям отбора колонок донных отложений.

Несмотря на значимое снижение поступления металлов в озеро в составе сточных вод, их содержание в поверхностных слоях ДО возрастает (рис. 3). Наиболее высокие средние концентрации макрокомпонентов – Ca и Na отмечены в ДО о. Высокий, они достигают 16 и 11 мг/г соответственно. Биогенные элементы, среди которых рассматривается преимущественно фосфор, наиболее высокие значения характеризуют точки, расположенные в северной части озера – Большая Имандра (залив Монче), куда непосредственно с промышленными стоками поступали хозяйственные стоки г. Мончегорска. Концентрация фосфора в современный период в ДО достигает 4.9 мг/г, в то время как в точках – залив Кунчаст и у о. Высокий – концентрация этого элемента составляет 1–2 мг/г. Потери при прокаливании (ППП) рассматриваются как признак, косвенно отражающий содержание органического вещества в ДО. Практически в 1.5 раза ППП выше в заливе Монче (до 35%), по сравнению с прочими станциями, как следствие сопутствующего загрязнения хозяйственно-бытовыми стоками. Промышленные стоки становятся причиной сильного возрастания концентрации тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn и Pb). Содержание никеля и меди в заливе Монче на порядок выше, чем в двух других колонках ДО из озера Имандра (до 3033 мкг/г и 600 мкг/г соответствен-

Таблица 2. Химические показатели в донных отложениях (числитель – среднее, знаменатель – min-max)

Период	Ca	Na	P	Al	Fe	S	Mn	ППП	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	La	
	мг/г	%	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г	мкг/г							
<b>залив Монче (n = 17)</b>																
2000-2018	14.6	6.92	4.89	34.2	28.8	3.38	6.82	35	3033	600	116	28	31.6	489	72.8	
	12.6-16.3	5.62-8.10	3.21-6.10	31.4-36.3	25.9-32.2	2.51-4.40	4.71-10.93	33.0-36.0	838-4560	162-1061	87.4-138	18.7-35.5	26.7-34.2	296-595	56.5-84.2	
1970-2000	9.54	7.24	1.95	35.43	62.79	1.53	33.75	27	166	47.3	120	5.11	22	138	43.4	
	7.66-10.6	5.12-8.61	1.43-2.28	28.8-39.6	32.3-110	1.38-1.60	5.85-72.0	25.0-33.0	123-205	36.4-59.6	63.6-183	3.52-7.62	17.6-25.3	127-157	35.6-48.3	
До 1970-х (фоновый период)	9.25	6.67	2.71	35.25	39.01	1.99	7.75	32.67	72.4	40.7	99.6	5.22	20.5	106	47.4	
	8.68-9.67	6.47-7.15	2.48-2.98	32.7-37.6	26.0-67.9	1.33-5.24	1.31-25.9	30.0-38.0	63.0-80.9	35.0-46.3	53.2-161	2.43-7.30	9.3-22.2	96.7-124	38.6-58.9	
<b>о. Высокий (n = 20)</b>																
2000-2018	16.4	11.0	2.93	50.5	43.2	1.28	7.84	23.7	789	121	123	14.1	37.9	517	58.3	
	11.7-19.5	8.62-12.5	1.51-4.36	46.5-54.5	35.3-50.6	1.16-1.43	2.74-11.3	23.0-24.0	205-1225	48.1-186	107-136	11.2-16.2	33.2-43.3	338-682	70.4-101	
1970-2000	10.2	8.82	1.31	40.3	24.4	1.58	1.86	22.4	55.8	31.0	101	16.1	31.3	285	65.9	
	9.24-11.2	8.03-9.66	1.17-1.42	30.9-47.7	18.2-29.2	1.40-1.95	1.70-1.98	21.0-24.0	43.3-91.5	29.1-34.8	92.4-113	13.3-18.9	30.8-31.7	268-300	63.5-68.7	
До 1970-х (фоновый период)	10.5	9.22	1.45	43.3	31.7	1.20	1.72	19.5	40.6	29.6	106	12.0	30.0	274	64.8	
	9.64-11.0	8.71-9.79	1.09-2.44	37.9-48.7	23.6-51.2	1.02-1.42	1.43-2.29	19.0-21.0	37.2-46.5	26.7-36.1	75.5-134	5.82-17.7	27.2-33.6	239-299	59.1-73.0	
<b>залив Кунчест (n = 15)</b>																
2000-2018	12.7	9.56	1.7	38.8	55.6	1.15	11.3	21.3	219	125	121	25.3	46.7	174	38.9	
	12.2-13.0	9.16-10.3	1.38-2.21	36.2-41.9	45.0-66.3	1.05-1.23	3.37-16.8	20.0-22.0	191-250	19-131	115-130	23.4-28.1	44.3-51.1	171-176	36.2-42.4	
1970-2000	12.0	9.83	1.43	41.25	41.2	2.14	1.66	24.4	124	64.7	120	25.6	48.5	155	46.0	
	10.6-14.0	8.43-11.6	1.14-1.71	36.2-48.2	38.4-46.0	1.48-2.98	1.40-2.02	22.0-26.0	52.9-226	404-106	107-131	14.9-36.9	39.5-59.2	1301-190	44.6-47.4	
До 1970-х (фоновый период)	11.5	9.44	1.62	40.29	36.6	1.23	1.41	28.4	52.2	40.3	93.5	11.4	43.1	143	46.6	
	10.7-12.3	8.86-10.0	1.16-2.39	36.5-43.5	34.1-38.0	1.11-1.41	1.35-1.54	28.0-29.0	51.2-53.9	38.9-42.0	78.9-102	7.57-18.6	41.8-43.9	129-154	45.0-48.0	

но), а свинца в 1.5–2 раза (до 28 мкг/г). Промышленным стокам сопутствуют высокие содержания серы (3.4 мг/г), которые также распространяются со стоками к-та “Североникель”.

Редкоземельные металлы, лантаноиды и стронций высоки в точке — о. Высокий, максимум концентрация Sr — 517 мкг/г, La — 58.3 мкг/г, Се — 202 мкг/г, как следствие распространения отходов переработки апатитонепелиновых отходов ПО “Апатит”.

Также была рассмотрена вертикальная изменчивость макрокомпонентов и микрокомпонентов. На графиках (рис. 3) представлены данные таблицы 2, отражающие средние концентрации химических показателей в до- и постиндустриальные периоды. Для доиндустриального периода взяты слои колонки ДО с глубины более 7–8 см (которые мы относим к периоду времени ранее 1970-х гг. Эти концентрации элементов в ДО мы считаем условно фоновыми, следовательно, в постиндустриальный период сформировались верхние 6–7 см колонки, отнесенные к 1970–2010 гг.

В заливе Монче выявляется тенденция нарастания содержания металлов Ni и Cu к поверхностным слоям ДО (рис. 3). Концентрации остальных элементов представлены в таблице 2 по выделенным периодам. Рост концентраций ТМ, фосфорных соединений, редкоземельных металлов главным образом связан с деятельностью комбината “ПО Апатит”, увеличение концентраций тяжелых металлов — Ni и Cu связано со сбросом сточных вод к-та “Североникель”, Fe и Mn поступают в северную часть озера со стоками железорудного производства “Олкон”.

Весь комплекс воздействий привел к кардинальным изменениям состава донных отложений. Несмотря на то, что последние 30 лет содержание металлов в водах озера снизилось, этот феномен не отразился на состоянии ДО. Концентрация Ni выросла с 72.4 до 3033 мкг/г в настоящее время (увеличение более чем в 40 раз), содержание Cu изменилось с 40.7 до 600 мкг/г, концентрации лантаноидов выросли в среднем на 20%, стронция — в 2 раза, а фосфора — в 3 раза. Сохраняются высокие концентрации Zn, Sr и др. в приповерхностном слое (который был отнесен к 2012–2018 гг.), особенно в центральной части загрязняемого плеса.

В ДО, отобранных в точке о. Высокий, тенденция увеличения концентраций веществ аналогична ранее рассмотренной в заливе Монче. Главным образом на порядок возрастает содержание Ni, Cu, Mn, Zn. Влияние стоков Североникеля в данной части Большой Иmandры снижается, поэтому значения ряда загрязняющих веществ, которые поступают со стоками комбината, более низкие (в частности, Al, Fe, Mn).

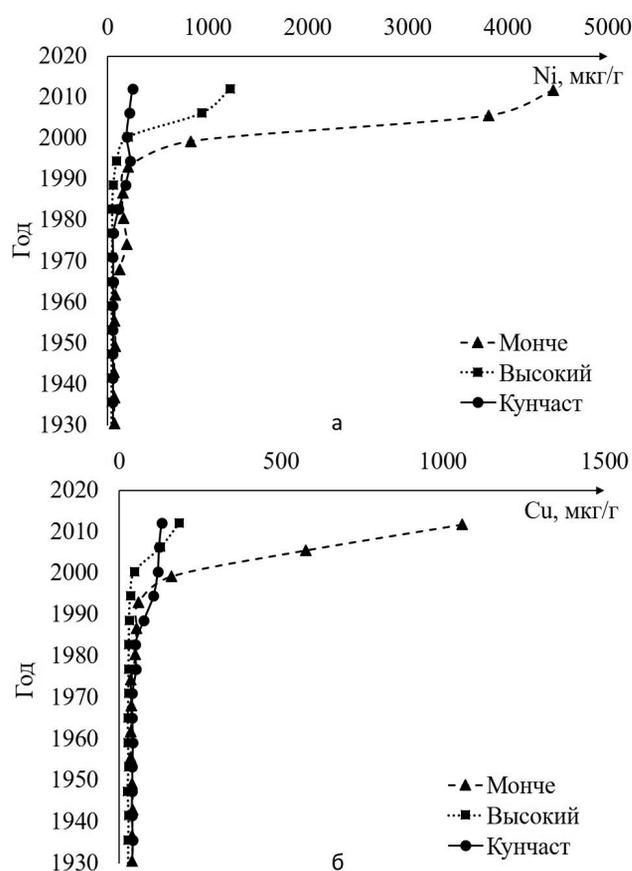


Рис. 3. Содержание никеля (а), меди (б) в колонках донных отложений, отобранных на оз. Иmandра.

В Бабинской Иmandре, к которой относится третья рассматриваемая станция отбора колонки донных отложений — залив Кунчаст, отсутствует прямое загрязнение сточными водами с промышленных предприятий. Однако концентрации в постиндустриальный период не соответствуют фоновым значениям, и в большей части концентрации металлов повышенные. Объяснить это можно переносом загрязнителей в виде аэрозолей, т.е. аэротехногенным загрязнением, поскольку вся территория водосбора была подвержена влиянию дымовых выбросов к-та “Североникель”.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### *Биогеохимические процессы, определяющие круговорот и седиментацию элементов*

Поступающие в водоем элементы осаждаются на дно из года в год. Датирование ДО позволяет определить временной отрезок времени, в который происходила седиментация вещества. Придонные слои вод и сформированные относительно недавние ДО

**Таблица 3.** Корреляционная матрица элементов в ДО доиндустриального периода (до 1970-х), отобранных на точке у о. Высокий

$\frac{6-36}{\text{см}}$	Ca	Na	P	S	Al	Fe	Mn	ППП	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	La	Ce
Ca																
Na	0.57															
P	0.27	-0.10														
S	-0.40	-0.23	0.13													
Al	0.38	0.49	0.00	0.09												
Fe	0.46	-0.04	-0.10	-0.13	0.30											
Mn	0.21	-0.10	-0.39	0.18	0.34	0.82										
ППП	-0.52	-0.16	-0.33	0.82	0.13	0.08	0.43									
Ni	0.27	-0.26	0.19	0.37	-0.03	0.53	0.66	0.29								
Cu	0.51	0.06	0.13	-0.30	0.01	0.29	0.18	-0.42	0.30							
Zn	0.57	0.09	0.25	-0.08	0.60	0.50	0.41	-0.23	0.38	0.62						
Pb	-0.07	0.02	-0.51	0.39	0.53	0.29	0.62	0.59	0.28	-0.13	0.37					
Rb	0.49	0.36	0.10	0.04	0.34	0.27	0.29	-0.04	0.40	0.77	0.69	0.25				
Sr	0.42	0.44	0.07	0.11	0.74	0.24	0.34	0.11	0.19	0.28	0.68	0.49	0.71			
La	-0.10	0.28	0.09	0.34	0.50	-0.17	0.03	0.37	0.05	0.13	0.28	0.29	0.57	0.71		
Ce	-0.02	0.32	0.04	0.35	0.68	-0.10	0.17	0.36	0.05	0.02	0.33	0.41	0.47	0.80	0.92	

**Таблица 4.** Корреляционная матрица элементов в ДО индустриального периода (после 1970-х), отобранных на точке у о. Высокий

$\frac{0-6}{\text{см}}$	Ca	Na	P	S	Al	Fe	Mn	ППП	Ni	Cu	Zn	Pb	Rb	Sr	La	Ce
Ca																
Na	0.95															
P	0.96	0.87														
S	-0.67	-0.73	-0.69													
Al	0.79	0.83	0.63	-0.51												
Fe	0.91	0.90	0.77	-0.57	0.93											
Mn	0.99	0.93	0.97	-0.67	0.69	0.86										
ППП	0.00	-0.05	-0.21	0.44	0.24	0.32	-0.03									
Ni	0.99	0.91	0.98	-0.65	0.68	0.85	1.00	-0.03								
Cu	0.98	0.88	0.99	-0.65	0.65	0.81	0.99	-0.10	0.99							
Zn	0.94	0.93	0.93	-0.82	0.80	0.84	0.90	-0.25	0.90	0.90						
Pb	-0.70	-0.83	-0.48	0.37	-0.83	-0.85	-0.64	-0.37	-0.61	-0.53	-0.61					
Rb	0.95	0.82	0.99	-0.64	0.61	0.76	0.96	-0.15	0.97	0.99	0.89	-0.43				
Sr	0.97	0.87	0.99	-0.65	0.64	0.81	0.99	-0.09	0.99	1.00	0.90	-0.52	0.99			
La	0.96	0.85	0.99	-0.65	0.66	0.80	0.97	-0.13	0.98	0.99	0.91	-0.48	1.00	0.99		
Ce	0.97	0.86	0.99	-0.63	0.70	0.83	0.97	-0.09	0.98	0.99	0.92	-0.51	0.99	0.99	1.00	

подвержены биогеохимическим пертурбациям, что затрудняет точность определения скоростей осадконакопления элементов или веществ. В процессе поступления сточных вод формируется новая неравновесная физико-химическая система, обогащенная минеральными частицами, растворенными металлами, органическим веществом и живыми организмами, их останками (бактерии, фитопланктон и др.), которые осаждаются в придонные горизонты вод (Li, Sengog, 2020).

На рисунке 3 отражено общее нарастание содержания металлов в колонках ДО в трех точках, которые были обследованы. На всех исследованных участках отмечается резкое нарастание содержания основных металлов загрязнения Ni и Cu в верхнем 3-см слое осадка, несмотря на снижение концентраций металлов в водной среде последние 30 лет. Если скорость седиментации 1.6 мм в год и выше, то за последние 30 лет должно накопиться более 5 см осадка ДО, в которых можно было бы ожидать уменьшение концентраций металлов благодаря снижению их поступления в озеро. Однако это не наблюдается, что свидетельствует о сложных биогеохимических процессах на границе: придонная вода – ДО, которые приводят к диффузии элементов из более глубоких слоев ДО к их поверхности. В случае озера Имандра мы видим динамичную систему, в которой отражается огромный комплекс биогеохимических процессов: 1) седиментация и адсорбция, которая определяет ковариационное поведение элементов; 2) редокс-цикл элементов вследствие изменения окислительно-восстановительных условий в поверхностных горизонтах ДО и придонных вод; 3) биогеохимические процессы вследствие как микробной окислительно-восстановительной деятельности, так и отложения останков организмов планктона (фито- и зоо-) и донных беспозвоночных.

**Ковариационная седиментация элементов.** Анализ корреляционных матриц сопряжения металлов в процессе седиментации показан на примере колонки донных отложений, отобранных у о. Высокий (табл. 3 и 4). В природном состоянии воды озера являлись ультрапресными и озеро – олиготрофным. Седиментация и формирование ДО произошло преимущественно за счет процессов естественного химического выветривания горных пород. Восточное побережье озера Имандра представлено апатитонэфелиновыми сиенитами, слагающими Хибинский горный массив. Корреляционная матрица элементов в ДО доиндустриального периода отражает сопряженное выветривание редкоземельных элементов из щелочных массивов Хибинских гор (табл. 3). На западном побережье развиты трудно-выветриваемые горные породы, в природном состоянии ДО не отражают особенности их влияния.

Содержания фосфора и органического вещества низкие – воды были ультраолиготрофными, что типично для глубоких арктических озер. Следует отметить важную особенность – в озеро впадал ряд горных рек, которые обеспечивали хороший круглогодичный кислородный режим в озере до дна (Семенович, 1940; Чижиков, 1980).

Кардинально меняются условия формирования слоя ДО в поверхностных слоях на глубине 0–6 см (табл. 4). Корреляционная матрица отражает сопряженное поведение (ковариацию) осаждающихся в ДО элементов вследствие комплексного влияния стоков комбината «Североникель», Оленегорского железорудного комбината и стоков хвостохранилищ ПО «Апатит» в период вовлечения озера в хозяйственную деятельность последних десятилетий. В первую очередь, основные катионы (кальций и натрий) показывают ковариацию со всеми рассмотренными металлами. Согласно работам, проводимым с целью изучения качества вод (Моисеенко и др., 2002), и в наших таблицах 1 и 2 показано, что общая минерализация вод и содержание серы в период интенсивного загрязнения увеличилась в 3–4 раза и свидетельствует о едином источнике поступления элементов со сточными водами.

Наиболее тесная положительная корреляция наблюдается между Ni и Cu, а также редкоземельными металлами. Обратная корреляция между большой группой элементов (Fe, Mn, Pb) указывает на другие процессы на границе водораздела: придонные воды – ДО (табл. 4). С поведением этой группы элементов сопряжено и поведение S. Это не только свидетельствует о сопряженной их седиментации, но и доказывает появление биогеохимических процессов, препятствующих захоронению этих элементов по сравнению с доиндустриальным периодом. Если мы вернемся к рассмотрению графика (рис. 3) и таблицы 2 содержания металлов в донных отложениях к поверхности, то очевидно, что несмотря на снижение сброса сточных вод и снижение содержания металлов в воде озера в последние 30 лет, эти процессы не находят отражение – концентрации металлов в поверхностных слоях ДО наиболее высокие.

Для понимания развития биогеохимических циклов в придонных горизонтах остановимся на характеристике изменчивости содержаний органического вещества и показателей биопродуктивности озера, а также на динамике кислородного режима в придонных слоях воды и донных отложениях. Если в природном состоянии северный плес озера Имандра характеризовался хорошим круглогодичным насыщением вод кислородом, включая придонные горизонты вод, то в период загрязнения сброс хозяйственно-бытовых сточных вод совместно с потеплением климата привел к повышению

скорости продукции и эвтрофированию северной части водоема и, соответственно, накоплению органического вещества. Было доказано развитие кислородного дефицита в придонных горизонтах вод. Граница оксиклина была динамичной: в зимний период выявлялась в толще воды, в летний — опускалась в донные отложения (Моисеенко и др., 2002).

**Редокс-цикл элементов и ранний диагенез.** Первые исследования на озере Имандра (Чижиков, 1980) выявили образования железомарганцевых конкреций в северной части озера. Процессы совместного накопления минералов Fe и Mn (гематита, гидрогематита, гетита, пиролюзита, вернадита и т.д.) в донных отложениях часто наблюдаются на кислородных геохимических барьерах, где отмечается резкое увеличение Eh среды при резкой смене восстановительных условий на окислительные. Показано, что в илах озер, богатых подвижными Fe и Mn, часто возникает глеевая обстановка, вызванная расходом свободного кислорода на окисление органических соединений. Вся площадь контакта такого ила и вышерасположенных вод со свободным кислородом представляет собой кислородный барьер, где происходит совместное накопление минералов Fe и Mn (Ильяшук, 2001).

В работе Даувальтера В.А. (2020) показано формирование в поверхностных слоях донных отложений водоемов высоких концентраций ТМ (Ni, Cu, Co, Cd, Pb, As, Hg, Fe, Mn), превышающих фоновые содержания в десятки раз, которые преимущественно были связаны с органическими лигандами. Феномен редокс-цикла широко известен, он возникает в природных горизонтах озер, обогащенных органическим веществом и при отсутствии кислорода, включая озеро Имандра (Hongve, 1997; Moiseenko et al., 1997; Newsome et al., 2020). Было показано, что наряду с Mn и Fe в этот процесс вовлекается большая группа микроэлементов, включая Ni, Cu, Co, Cd, Pb, As, Hg.

Мальцевым и др. (2019) в органогенных осадках (сапропелях) озер Западной Сибири был выявлен восстановительный тип диагенеза, в ходе которого происходит деструкция органического вещества, трансформация химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов. Было доказано, что в верхних интервалах сапропелей органическое вещество подвержено глубокому процессам трансформации и существенно отличается по составу от таковых останков живых организмов. Установлено уменьшение осадка по глубине разреза концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах. Сравнительный анализ показал, что в сапропелях озер юга Западной Сибири в отличие от озер Прибайкалья наблюдается более интенсивный процесс сульфатредукции, который может зависеть как от

вещественного состава органического вещества, так и от количества  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах (Леонова и др., 2018). Диагенетические преобразования устанавлены на примере озера Духовое (северная часть водосбора оз. Байкал) вследствие влияния механических, биохимических, микробиологических и физико-химических процессов в органогенных донных отложениях, которые привели к трансформации состава элементов. Граница между окислительными и восстановительными условиями в этом озере находится на глубине 167 см в сапропелевом керне. Изменение условий формирует геохимический барьер в ДО и контролирует образование вторичных фаз (органоминеральные комплексы, диатомит, пирит, вивианит, карбонаты и др.), а также процессы накопления и выщелачивания химических элементов.

В придонных горизонтах озера Имандра свободный кислород вод расходуется на окисление органического вещества, появляется граница оксиклина, которая может быть достаточно динамичной в зависимости от сезона года и поступления органического вещества. Водная среда ниже границы оксиклина или в иловых водах из окислительной превращается в восстановительную. Осаждающиеся металлы и органическое вещество поглощают свободный кислород иловой воды, после чего начинается редукция окислов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  и др., а также  $\text{SO}_4^{2-}$ . Органическое вещество, разлагаясь, частично переходит в газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), водорастворимые соединения, накапливающиеся в воде, превращаются в более устойчивые соединения, сохраняющиеся в твердой фазе осадка. Таким образом, в придонных горизонтах изменяются биогеохимические процессы, которые отличаются по условиям водной толщи или ДО исторически сформированного озера. В работе (Moiseenko, 1999) впервые было показано, что в этот круговорот вовлекается большая группа элементов. Уточняем, что граница оксиклина динамична и может опускаться на некоторую глубину ДО в летний период, где происходит диффузия металлов к поверхности и при переходе в зоны с высокими концентрациями кислорода они осаждаются на поверхность. Этим процессом можно объяснить формирование наиболее высоких концентраций элементов загрязнения в поверхностных слоях ДО при значимом снижении их поступления в озеро, т.е. диффузией из более глубоких загрязненных слоев. В работе (Мальцев и др., 2018) на примере оз. Котокель в раннем диагенезе ДО озера показано, как изменяются физико-химические свойства поровых вод: в первую очередь происходит снижение значений Eh и концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$  и рост  $\text{HCO}_3^-$ , что влияет на распределение химических элементов, имеющих переменную валентность (Fe, Mn и S). По мнению авторов, падение концентраций  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и рост восстановленных форм серы

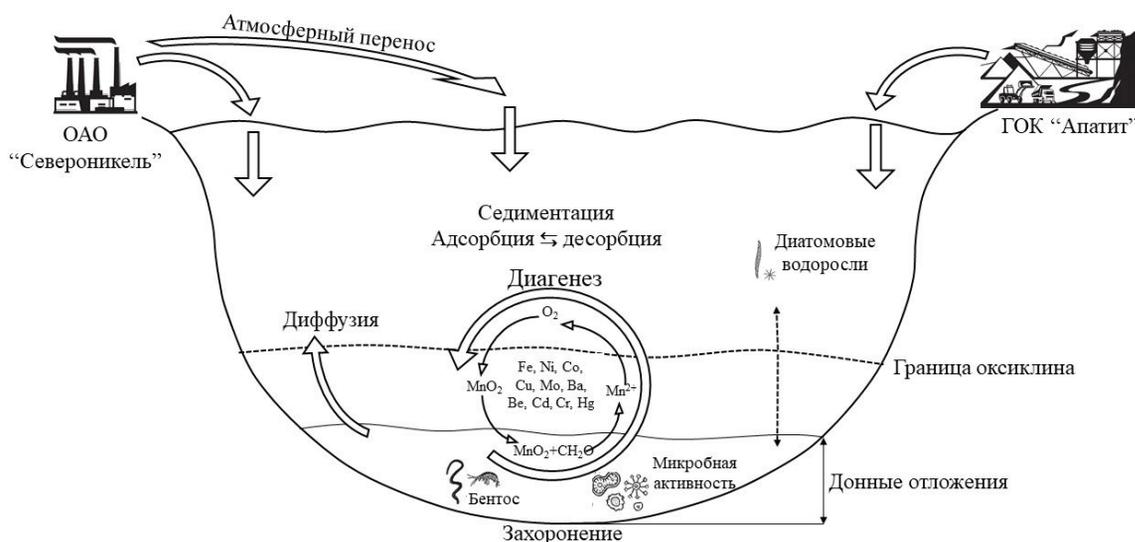


Рис. 4. Схематическое изображение ключевых биогеохимических процессов в исторически загрязненном озере Имандра.

S (II) в центральной части может диагностировать начало активного процесса сульфатредукции и образование пирита.

В работе (Matisoff, Carson, 2014) на примере озера Эри показано, что осаждение марганца в бескислородных условиях, по-видимому, регулируется другим процессом, а именно: соосаждением карбоната и фосфата. При смещении границы оксиклина в ДО происходит осаждение из иловой воды тех комбинаций ионов, каковые пересыщают ее. Обмен веществ захватывает осадок на глубину 1–6 мм. Данный процесс также хорошо представлен в работе на примере озера Виннипег (Matisoff et al., 2017) как ранний диагенез. Во многом седиментация металлов в донные отложения контролируется многокомпонентной диффузией, а также сложным взаимодействием в окислительно-восстановительной среде (с участием микробного сообщества), которая определяет диффузионный перенос тяжелых металлов на поверхность ДО озера.

Результаты исследования Li and Şengör (2020) показывают, что диффузия для всех видов ДО протекает неравномерно по площади, поэтому ее вклад в формирование новейших донных отложений может быть недооценен в отношении подвижности тяжелых металлов. Количество биогенных веществ, доставляемых в толщу воды путем разложения органических веществ и останков организмов, указывает на то, что ресуспензионные процессы являются дополнительным источником фосфорной нагрузки, которая сопоставима с притоком P с водосбора. В наших исследованиях сложно оценить объемы внутренней нагрузки тяжелых металлов и фосфора

на дальнейшее развитие озера, однако очевидно, что таковая есть.

**Роль биоты в перемешивании и изменении окислительно-восстановительных условий.** В работе Li & Şengör (2020) продемонстрировано, что в процессах диффузии металлов из глубинных ДО участвует микробное сообщество, в частности, Fe-редукторы и сульфатредуцирующие бактерии. На примере озера Виннипег (Matisoff et al., 2017) показано, что поступление биогенных элементов и распад органического вещества на дне приводит к тому, что большая часть (95–99%) взвешенного осаждающегося материала диффундирует из ДО к их поверхности. При этом фосфор истощается в бескислородной зоне в периоды значительного осаждения гидроксида железа (Chen et al., 2019). Поэтому в озере Имандра мы не наблюдаем накопления фосфора в ДО.

Основная роль в диагенетических преобразованиях органического вещества донных осадков озер принадлежит разным группам микроорганизмов, прежде всего гетеротрофным, аммонифицирующим и сульфатредуцирующим бактериям, как указано во многих работах (Мальцев и др., 2018; Chen et al., 2019; Li, Şengör, 2020). Установлено уменьшение осадка по глубине разреза концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах в результате бактериальной сульфатредукции и увеличение в твердой фазе осадка восстановленных форм серы и железа. Например, в сапропелях озер юга Западной Сибири наблюдается более интенсивный процесс сульфатредукции, который может зависеть как от вещественного состава органического вещества, так и от количества  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах.

Нельзя недооценивать роль и донных беспозвоночных. В озере Имандра в период интенсивного загрязнения формировались своеобразные сообщества из монокультур бентосных организмов, устойчивых к действию загрязнения. В зоне распространения мелкодисперсных взвесей со стоками ПО «Апатит» наблюдается высокая численность олигохет рода *Tubificidae*, в зоне влияния стоков медно-никелевой индустрии – высокая численность устойчивых к действию тяжелых металлов личинок рода *Chironomus*. Высокие биомассы этих организмов превышали природные показатели ( $\text{г/м}^2$ ) в 100 и 10 раз соответственно (Moiseenko, Sharov, 2019). Эти сообщества привлекали рыб на высококормные участки. Их отмирание приводило к дополнительному обогащению вод и донных отложений органическим веществом.

Нарастающее содержание тяжелых металлов в поверхностных слоях свидетельствует о раннем диагенезе и формировании ДО с новыми свойствами. Если мы вернемся к рассмотрению графика (рис. 3) и таблицы 2, то очевидно, что, несмотря на снижение сброса сточных вод, в поверхностных слоях ДО сохраняются высокие концентрации элементов. Ряд работ (Li, Şengör, 2020; Chen et al., 2019; Мальцев и др., 2018; Matisoff et al., 2017) в загрязненных озерах показывают, что сформированные ДО могут быть источником внутренней нагрузки в течение нескольких десятилетий, биогеохимические процессы и вновь сформированные ДО могут задержать восстановительную реакцию озера на внешнее снижение поступления загрязняющих веществ. Анализ собственных данных и научной литературы позволяет предположить, что техногенные загрязнения и вновь сформированные илы с высоким содержанием металлов приводят к их диагенетическим преобразованиям. На рисунке 4 показана схема круговорота металлов в загрязняемом озере, которые могут создавать внутреннюю нагрузку при снижении сброса сточных вод.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В многолетнем ряду исследований установлено, что в ответ на снижение антропогенной нагрузки в течение последних 30 лет содержание металлов в воде снизилось, особенно Ni и Cu, как следствие снижения поступления стоков комбинатов Североникель. Качество воды озера как в поверхностных, так и придонных слоях улучшилось по концентрациям тяжелых металлов. Вследствие поступления коммунальных сточных вод и потепления климата экосистема озера претерпела кардинальные изменения в сторону увеличения ее продуктивности. Возросло содержание биогенных элементов на фоне снижения их биодоступных форм, что сви-

детельствует об их поглощении в продукционных процессах. Снижение содержаний кремния является следствием его поглощения интенсивно развивающейся диатомовой флорой в районе о. Высокий, которая доминирует в планктонных сообществах открытых плесов.

Обогащение донных отложений в период интенсивного загрязнения тяжелыми металлами привело к их накоплению в ДО, самые высокие концентрации токсичных металлов характеризуют поверхностные слои ДО. Сформированный поверхностный слой ДО характеризуется тесной ковариацией между осажденными элементами загрязнения, что делает его резко отличным по содержанию элементов от природных ДО.

Комплекс физико-химических и биогеохимических процессов в ДО объясняет механизм формирования их поверхностных слоев, резко отличных от природных. В придонных горизонтах в зимний период появляются бескислородные условия под влиянием осаждения и окисления органического вещества. В бескислородных условиях вследствие окисления органического вещества происходит восстановление Fe, Mn и S, которые вовлекают в редокс-цикл большую группу металлов. Вследствие совместного круговорота и диффузии к поверхности ДО ряда металлов, в частности элементов загрязнения Ni и Cu, формируются ДО с высоким содержанием опасных токсичных элементов. Большую роль в круговороте элементов играет микробное и бентосное сообщество. Выявленные процессы в ДО характеризуют начальную стадию диагенеза в техногенных илах.

*Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам и научному редактору Бугаевой Татьяне Николаевне.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-17-00061.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Даувальтер В.А. (2020) Геохимия озер в зоне влияния Арктического железорудного предприятия. *Геохимия*. **65**(8), 797–810.
- Dauvalter V.A. (2020) Geochemistry of Lakes in a Zone Impacted by an Arctic Iron-Producing Enterprise. *Geochem. Int.* **58**(8), 933–946.
- Ильяшук Б.П. (2001) Железомарганцевые конкреции в грунтах озера как фактор, ограничивающий развитие сообществ зообентоса. *Экология*. (6), 478–480.
- Кокрятская Н.М., Шевченко В.П., Титова К.В., Вахрамеева Е.А., Алиев Р.А., Григорьев В.А., Савельева Л.А., Максимова Ф.Е., Кузнецов В.Ю. (2020) Ранний диагенез донных осадков пресноводных озер острова Вайгач. *Проблемы Арктики и Антарктики* **66**(4), 534–554.

- Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А. (2018) Геохимия диагенеза органогенных осадков на примере малых озер Юга Западной Сибири и Прибайкалья. *Геохимия*. **56**(4), 363–382.
- Leonova G.A., Mal'tsev A.E., Miroshnichenko L.V., Bobrov V.A., Melenevskii V.N., Kondrat'eva L.M. (2018) Geochemistry of diagenesis of organogenic sediments: an example of small lakes in Southern West Siberia and Western Baikal area *Geochem. Int.* **56**(4), 344–361.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. (2019) Геохимия сапропелей голоценовых разрезов из малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Новосибирск: Академическое издательство "Гео", 444 с.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Восель Ю.С., Шавекин А.С. (2018) Fe, Mn, N, S. Как геохимические индикаторы диагенеза (на примере донных отложений оз. Котокель, Восточное Прибайкалье). *Материалы IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле*. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 740 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер Т.И., Родюшкин Т.И. (1997) Геохимическая миграция элементов в субарктическом озере (на примере озера Имандра). Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центра РАН, 127 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П., Каган Л.Я., Ильяшук Е.А. (2000) Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки. *ДАН*, **370**(1), 115–118.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Л.И., Сандмиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А. Н., Шарова Ю.Н., Королева И.Н. (2002) Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М.: Наука (СПб.: Тип. Наука), 402 с.
- Моисеенко Т.И., Денисов Д.Б. (2019) Возможно ли восстановление озерной арктической экосистемы после длительного загрязнения? *Арктика: экология и экономика* **4**(36), 16–25.
- Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Гашкина Н.А., Шевченко А.В., Разумовский В.Л., Машуков А.С., Хорошавин В.Ю. (2012) Палеоэкологические исследования горных озер. *Водные ресурсы*. **39**(5), 543–557.
- Семенович Н.И. (1940) Гидрологические исследования озера Имандра в 1930 г. (1940) Материалы к изучению водоемов Кольского полуострова. Рукопись. Фонды КНЦ АН СССР. Апатиты. **1**, 406 с.
- Таций Ю.Г., Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Борисов А.П., Хорошавин В.Ю., Баранов Д.Ю. (2020). Донные отложения арктических озер Западной Сибири как индикаторы изменений окружающей среды. *Геохимия*. **65**(4), 362–378.
- Tatsii Y.G., Moiseenko T.I., Borisov A.P., Baranov D.Y., Razumovskii L.V., Khoroshavin V.Y. (2020) Bottom sediments of the West Siberian arctic lakes as indicators of environmental changes. *Geochem. Int.* **58**(4), 408–422.
- Чижигов В.В. (1980) Гидрохимия и донные отложения озера Имандра. Экосистема озера Имандра под влиянием техногенного загрязнения. Апатиты, 24–67.
- Battarbee R.W., Thompson R., Catalan J., Grytnes J.-A. & Birks H.J.B. (2002) Climate variability and ecosystem dynamics of remote alpine and arctic lakes: the MOLAR project. *J. Paleolimnology*. **28**, 1–6.
- Berglund B.E. (2003) Handbook of Holocene: Palaeoecology and Palaeohydrology. The Blackburn Press, 869 pp.
- Chen M., Ding S., Wu Y., Fan X., Jin Z., Tsang D. C. W., Wang Y., Zhang C. (2019). Phosphorus mobilization in lake sediments: Experimental evidence of strong control by iron and negligible influences of manganese redox reactions. *Environmental Pollution*. **246**, 472–481.
- Dauvalter V., Moiseenko T., Kagan L. (2001) Global change in response to tendency to acidification of subarctic mountain lakes. Visconti G. et al. (eds.) Global Change and Protected Areas. Advances in Global Change Research, **9**. Springer, Dordrecht. 187–194.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S. (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edn; American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
- Hongve D. (1997) Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. *Limnol Oecogr.* **42**(4), 635–647.
- Li J., Şengör S.S. (2020) Biogeochemical cycling of heavy metals in lake sediments: impact of multispecies diffusion and electrostatic effects. *Comput Geosci* **24**, 1463–1482.
- Maltsev A., Safonov A., Leonova G., Krivonogov S. (2022). Role of microorganisms in destruction of organic matter and processes of diagenetic mineral formation in the sediments of Western Siberia lakes. Conference: Water and environmental problems of Siberia and Central Asia: Russia, Barnaul, Institute for water and environmental problems.
- Marianne R.P., Douglas S.V., Smol J.P., Leonova G.A., Bobrov V.A. (2012) Long-term Environmental Change in Arctic and Antarctic Lakes Geochemical Role of Plankton from Continental Water Bodies of Siberia in Accumulation and Bio-Sedimentation of Trace Elements. *Geo: Novosibirsk*, 308 pp.
- Matisoff G., Carson M.L. (2014) Sediment resuspension in the Lake Erie nearshore. *Journal of Great Lakes Research*. **40**(3), 532–540.
- Matisoff G., Watson S.B., Guo J., Duewiger A., Steely R. (2017). Sediment and nutrient distribution and resuspension in Lake Winnipeg. *Science of The Total Environment* **575**, 173–186.
- Moiseenko T.I. (1999). A fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels. *Sci. Tot. Environ.* **236**, 19–39.
- Moiseenko T., Sharov A. (2019) Large Russian lakes Ladoga, Onega, and Imandra under strong pollution and in the period of revitalization: a review. *Geosciences*. **9**(12), 492.
- Newsome L., Arguedas A., Coker V.S., Boothman C. & Lloyd J.R. (2020). Manganese and cobalt redox cycling in laterites; Biogeochemical and bioprocessing implications. *Chemical Geology*. **531**, 119330.
- Osleger D.A., Zierenberg R.A., Suchanek T.H., Stoner J.S., Morgan S., Adam D.P. Clear Lake Sediments: Anthropogenic Changes in Physical Sedimentology and Magnetic Response. *Ecological Applications*. **18**(8), Supplement (Dedicated Special Issue: Mercury Cycling and Bioaccumulation in Clear Lake): A239-A256.

## THE ROLE OF BIOCHEMICAL PROCESSES IN FORMATION OF WATERS AND BOTTOM SEDIMENTS AFTER REDUCTION OF ANTHROPOGENIC POLLUTION

T. I. Moiseenko<sup>a,\*</sup>, E. O. Leummens<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN,  
Kosygin st., 19, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: moiseenko@geokhi.ru*

Received: 08.02.2023

Revised version received: 23.06.2023

Accepted: 10.07.2023

The article is devoted to anthropogenic and biogeochemical processes that affect the water and bottom sediment (BS) formation of the subarctic Lake Imandra. The data of long-term observations were presented, showing changes in the water chemical composition during the period of maximum pollution and after decrease in anthropogenic load within the last 30 years. It was found that the content of toxic metals in water decreased, but due to climate warming, the input of organic matter and nutrients increased, which stimulated an increase in the intensity of production processes. Enrichment of water during the period of intensive heavy metal pollution led to their accumulation in bottom sediments (BS); the highest metal concentrations detected in the surface layers, which belong to the modern period of sedimentation. The development of oxygen-free conditions in bottom horizons due to sedimentation and oxidation of organic matter, which leads to metal cycling that prevents their burial was shown. Physicochemical and biogeochemical processes are considered as explaining the diffusion of metals to the surface of bottom sediments and the formation anomalously high concentrations of metals in the surface layers of BS. The hypothesis of the appearance of the diagenesis initial stage in bottom sediments was proposed.

**Keywords:** bottom sediments, biogeochemical processes, metals, organic matter, sedimentation, accumulation