

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ИСТОРИЧЕСКОГО РУДНИКА «ГЕРБЕРТЦ» (КАРЕЛИЯ, РОССИЯ): ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

© 2024 г. Е. С. Сидкина^{а, *}, А. С. Торопов^{а, b, **}, А. А. Конышев^{а, с, ***}

^аГеологический институт РАН, Пыжжевский пер, 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^bМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут геологии КарНЦ РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: SidkinaES@yandex.ru; **e-mail: torop990@gmail.com; ***e-mail: icelopa@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 26.07.2024 г.

Для изучения форм нахождения химических элементов в воде с фокусом на влияние растворенного органического вещества применен комплексный подход, включающий термодинамические расчеты и экспериментальное фракционирование. В качестве объекта исследования выбран затопленный исторический рудник «Гербертц» (Питкярантский район, Карелия). Характерная для выбранного района высокая степень гумификации природных вод в совокупности с уникальной металлогенией пород региона делает выбранный объект подходящим для решения поставленной задачи. Восточный ствол рудника «Гербертц» был опробован до глубины 20 м, что позволило отследить изменения, связанные со сменой окислительно-восстановительных условий. Одной из геохимических особенностей является достаточно высокое содержание микроэлементов, в первую очередь элементов рудной специализации, на фоне низкой величины общей минерализации. Для всех изученных проб природных вод рудника «Гербертц» характерны повышенные концентрации Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As и W. Экспериментальное фракционирование и термодинамическое моделирование форм нахождения химических элементов позволило выявить ряд металлов, в накоплении которых ОВ играет наибольшую роль. Оба метода продемонстрировали высокое сродство к ОВ U и Th, а также Cu, Ni, Y. Наиболее подвержены трансформации при смене геохимических условий формы металлов (Cd, Fe) с преобладанием электростатических связей и более высокой долей карбоксильных связей.

Ключевые слова: тяжелые металлы, органическое вещество, модель NICA-Donnan, экспериментальные данные, заброшенный рудник, фульвокислоты, гуминовые кислоты

DOI: 10.31857/S0016752524110062, **EDN:** IEKOTR

ВВЕДЕНИЕ

Исторические рудники можно рассматривать как уникальные природно-техногенные площадки для изучения длительного взаимодействия вода–порода в гипергенных условиях. Продолжительное время экспозиции отвалов и застойный гидродинамический режим в затопленных шахтах позволяет оценить последствия разработки рудных полезных ископаемых на окружающую среду спустя многие десятилетия: исследовать гипергенные преобразования пород, оценить роль различных факторов в формировании химического состава природных вод исследуемых объектов. Стоит отметить, что проблема негативного воздействия заброшенных рудников широко распространена как в России, так и за рубежом (Yurkevich et al., 2023; Aykol et al., 2003; Wang et al., 2019).

Поступление природного органического вещества (ОВ) в воды техногенных объектов горнодобывающей отрасли существенно меняет их геохимический облик. Широким спектром методов (Дину, 2018; Дину, Баранов, 2022; Моисеенко, 2017, и др.)

показано, что ОВ по-разному влияет на накопление и поведение различных химических элементов в природных водах. Более того, важную роль в этом процессе играют свойства органических веществ, в свою очередь зависящие от различных факторов, таких, как например, ландшафтно-климатические условия региона. Большой интерес к вопросу (Моисеенко и др., 2021) о влиянии содержания ОВ на поведение токсичных элементов в природных водах отражает актуальность детального изучения данного вопроса. Для Северных регионов характерна высокая степень гумификации природных вод, что в совокупности с уникальной металлогенией, характерной для Северного Приладожья, делает выбранный район подходящим объектом для изучения влияния ОВ на поведение химических элементов в природных водах. Непосредственным объектом для изучения выбран исторический рудник «Гербертц», расположенный в Питкярантском районе республики Карелия. На примере выбранного объекта в данной работе предпринята попытка комплексной оценки влияния органического вещества на формирование химического

состава вод природно-техногенного объекта с застойным гидродинамическим режимом с применением термодинамических расчетов и экспериментального фракционирования форм нахождения элементов.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Рудник «Гербертц» входит в группу исторических техногенных объектов Дороги горных промыслов (Шипцов и др., 2014), протянувшейся от г. Петрозаводска на Онежском озере через территорию Северного Приладожья к Куопио на территории Финляндии. Объект исследования относится к так называемому «Новому рудному полю», расположенному в 1.5–2 км от г. Питкяранта (рис. 1). На «Новом рудном поле» разрабатывались рудники «Гербертц I», «Гербертц II» и «Валкеалампи», последний в настоящее время обрушен и поэтому недоступен для опробования. Рудник «Гербертц I» — один из наиболее хорошо сохранившихся объектов, имеет статус памятника историко-культурного наследия Карелии. Отвалы, хорошо сохранившиеся на территории рудника, привлекают внимание геологов своим минеральным разнообразием. Поскольку «Гербертц I» расположен вблизи г. Питкяранта и легко доступен для посещения, объект пользуется широкой популярностью среди туристов.

Свое название рудник получил от одного из владельцев АО «Ладога» Б. Гербертца. Добыча руды велась на двух объектах «Гербертц-I» и «Гербертц-II» (Trüstedt, 1907; Шипцов и др., 2014). На руднике «Гербертц-I» добыча велась с 1896 по 1903 годы. За это время было извлечено 31300 т магнетитовой руды. На расстоянии 33 м друг от друга было пройдено два вертикальных шахтных ствола глубиной 36 м (Западный) и 57 м (Восточный). Рудное тело мощностью 0.5–1.5 м было вскрыто на

глубине 28 м и 43 м в западном и восточном стволе соответственно. Разработка осуществлялась тремя уровнями штреков, пройденными на глубине 18 м, 25 м и 30 м в обе стороны от Восточного ствола по простиранию рудного тела. Рудник «Гербертц-II» располагается в 550 м к юго-западу от восточного ствола «Гербертц-I». Здесь было добыто 619 т магнетитовой руды в период с 1899 по 1900 годы. Глубина шахтного ствола составила 25 м.

С 1897 г. по канатной дороге руда с рудников «Нового рудного поля» доставлялась на обогатительную фабрику «Ристиоя» южнее г. Питкяранта.

В настоящее время все шахты рудников «Гербертц» затоплены. Над укрепленной частью стволов имеются воронки обрушения, происходит сползание рыхлого грунта. В стволах «Гербертц-I» вода стоит на уровне пятого от поверхности сохранившегося венца. Верхние венцы шахты рудника «Гербертц-II» с западной стороны разрушены массой оползающего грунта. Тем не менее воды шахт доступны для опробования, которое было проведено в 2021–2023 годах коллективом авторов.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассматриваемая территория расположена в Раахе-Ладожской зоне — зоне сочленения Карельского кратона и Сфекофеннского орогена. На участке работ наиболее древними образованиями являются купола (AR_2-PR_1), представленные, главным образом, гнейсо-гранитами. Эти купола обрамляют породы Сортавальской серии (PR_1), представленные метавулканогенноосадочными породами: мраморы с развивающимися по ним пироксеновыми и гранатовыми скарнами, амфиболиты, графитсодержащие

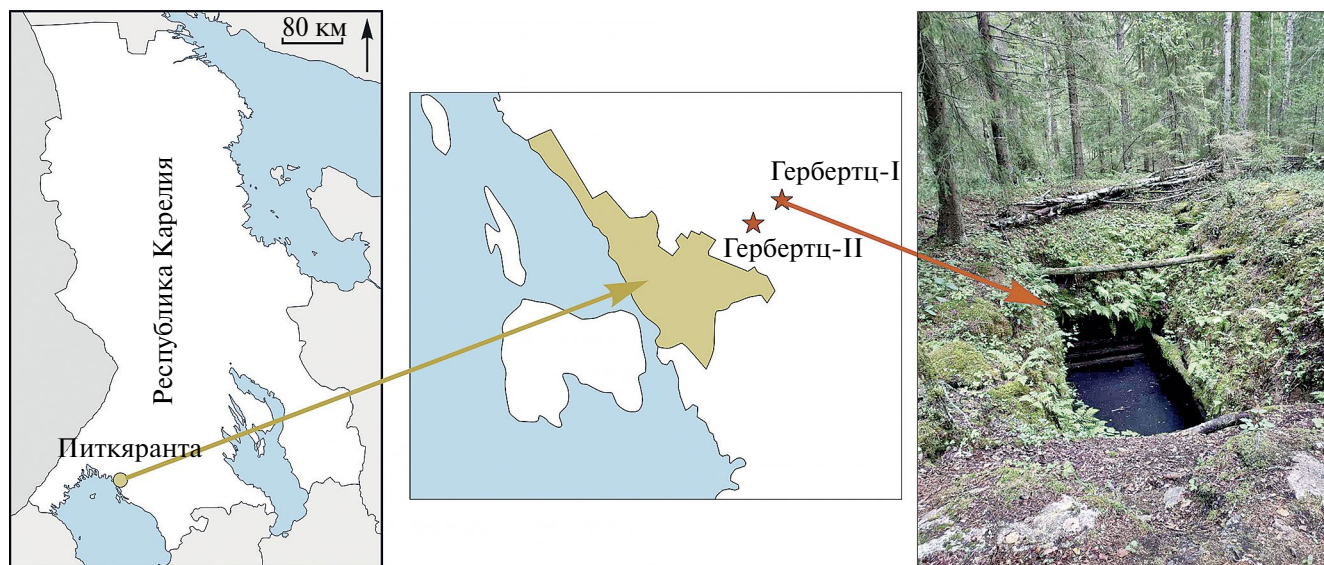


Рис. 1. Схема расположения объекта исследований и фото восточного ствола исторического рудника «Гербертц I» (построено с использованием https://d-maps.com/carte.php?num_car=67018&lang=ru).

кварц-полевошпат-биотитовые сланцы. Выше по разрезу расположены слюдястые сланцы Питкярантской свиты. В результате орогенеза возрастом 1.8 млрд лет гнейсогранитные купола испытали ремобилизацию, и обрамляющие их породы приобрели сопряженные с ними формы залегания.

В мезопротерозое, 1547–1530 млн лет назад (Neymark et al., 1994; Amelin et al., 1997) в данные метаморфические породы внедрились граниты Салминского анортозит-рапакивигранитного комплекса (АРГК). По данным (Духовский и др., 1994) кровля гранитов в районе «Нового рудного поля» находится на глубине первых сотен метров. Однако, по данным (Trüstedt, 1907) рудником «Гербертц II» была вскрыта апофиза грейзенизированных гранитов. Именно с внедрением гранитов Салминского АРГК многие исследователи связывают образование скарнов и апоскарновых грейзенов с Sn-Fe-полиметаллической минерализацией (Ларин, 2011).

«Новое рудное поле» расположено в юго-восточном обрамлении Питкярантского (Койринойско-Питкярантского) гнейсо-гранитного купола.

Все исторические рудные объекты Питкярантского района приурочены к скарнированным мраморам Сортавальской серии, оконтуривающим гнейсо-гранитные купола. Сортавальская серия, в данном районе состоит из двух богатых карбонатами слоев, между которыми располагается толща метаамфиболитов: нижним и верхнем. Рудник «Гербертц I» располагается в верхнем карбонатном горизонте, а «Гербертц II» — в нижнем (рис. 2).

На территории изучаемых объектов нет коренных обнажений, поскольку они перекрыты толщей рыхлых отложений четвертичного возраста. Судить о минералого-петрографическом составе пород рудника возможно только по доступному для наблюдения материалу отвалов. Определение минерального состава отвалных пород было проведено для интерпретации связи содержания компонентов в водах с их изначальными источниками в породе.

ПРОБООТБОР И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробоотбор природных вод из шахтных стволов рудника «Гербертц» произведен коллективом

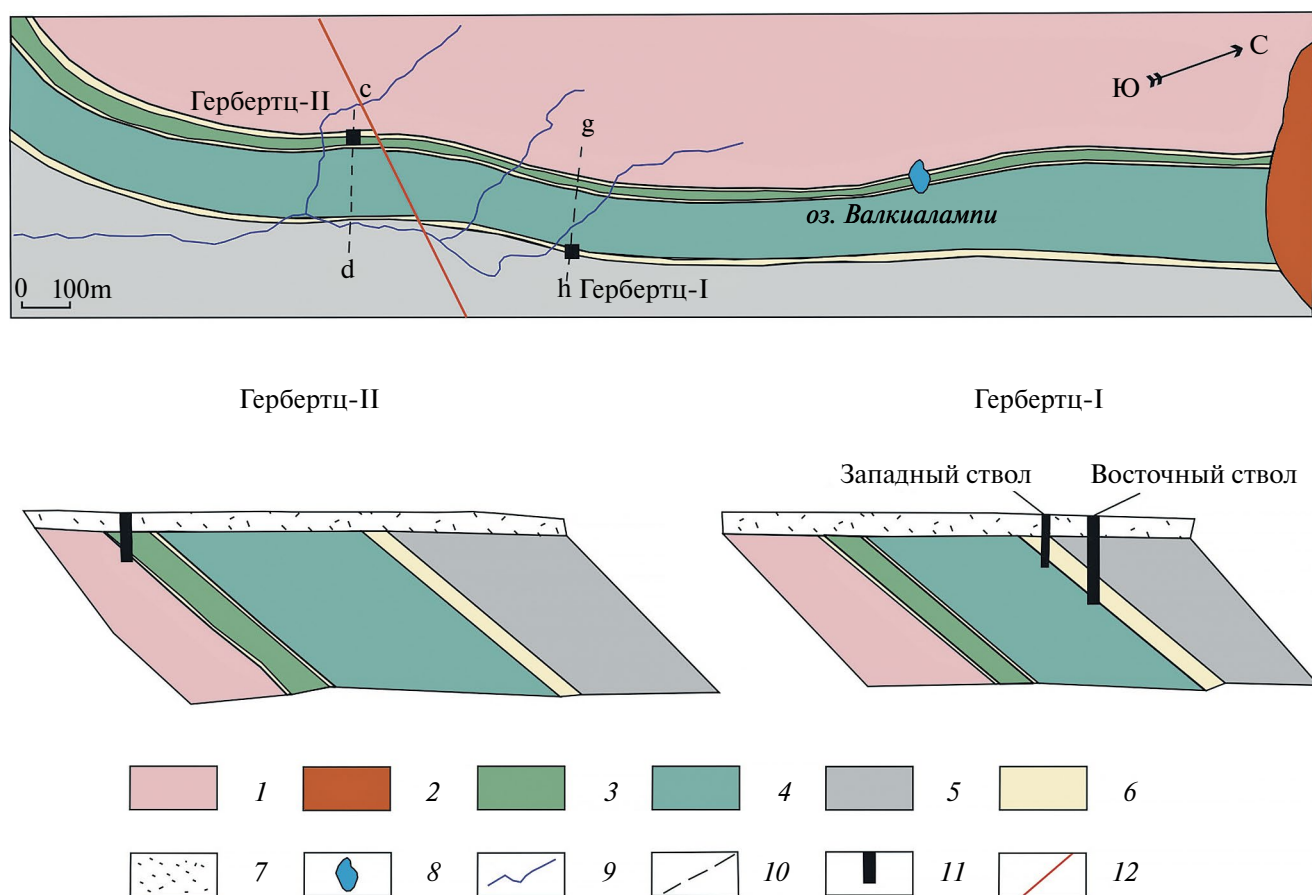


Рис. 2. Геологическая карта района рудника «Гербертц» и разрезами по ней (на основе Trüstedt, 1907) с изменениями авторов. 1 – гранито-гнейсы, 2 – граниты, 3 – актинолитовые сланцы, 4 – амфиболитовые сланцы, 5 – слюдястые сланцы, 6 – скарны, развитые по мраморам, 7 – рыхлые отложения, 8 – озеро, 9 – реки, 10 – линии разрезов, 11 – шахтные стволы, 12 – разрывные нарушения.

авторов в ходе полевых работ 2021, 2022 и 2023 гг. Всего было отобрано 9 проб воды: П1 и П2 – с глубины 2 м и с поверхности из восточного ствола «Гербертц-I» в 2021 году, 22–01 и 22–02 отобраны из шахты «Гербертц-I» (западный ствол) с глубин 0.5 и 3 м соответственно, 22–03 – из шахты «Гербертц-II» в 2022 году, 23–61–23–64 из восточного ствола «Гербертц-I» с глубин 0.2, 5, 10 и 20 м в 2023 году. Пробоотбор с глубины осуществлялся при помощи батометра. Также во время проведения полевых работ отобрана коллекция характерных разноминерализованных пород, представленных в отвалах.

При пробоотборе анализировались показатели pH, Eh, электропроводность (HM Digital), содержание растворенного кислорода (оксиметр WaterLiner WDO-64) и температура воды на разных глубинах. В 2023 году произведен замер температуры и электропроводности воды в восточном стволе рудника «Гербертц I» до глубины 20 м с использованием логгера Solinst 3001. Для элементного анализа, ионной хроматографии пробы фильтровали через нейлоновые мембраны с размером пор 0.45 мкм в чистые пробирки типа Фалькон объемом 15 мл.

Для анализа компонентов карбонатной системы и определения органического вещества пробы отобраны в бутылки объемом 300 мл, предварительно трижды промытые исследуемой водой.

В пробах полевых сезонов 2021 и 2022 годов содержания Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, S определяли методом AES-ICP с помощью плазменного спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific) (аналитик Громяк И. Н.), содержания микроэлементов – методом MS-ICP на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Scientific) (аналитик Догадкин Д. Н.), анионный состав определен методом ионной хроматографии (Dionex ICS-6000) (аналитик Долгонос А. А.). В пробах 2023 года ионный состав определен с применением метода капиллярного электрофореза на приборе «Капель-205» (аналитик Колотыгина В. Н.), AES-ICP и MS-ICP в пробах 2023 года – Карандашев В. К. Содержание HCO_3^- определено методом потенциометрического титрования с использованием высокоточного анализатора Эксперт-001 (ООО Эконикс-Эксперт) в соответствии с ГОСТ 31957–2012 (аналитик Торопов А. С.). Содержание растворенного $\text{C}_{\text{орг}}$ определяли методом окисления с дихроматом $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и спектрофотометрическим окончанием на приборе Shimadzu UV-1900i. Для калибровки и пересчета результатов на органический углерод использовали стандарты глюкозы и щавелевой кислоты. Соотношение фульво- и гуминовых кислот (FA и HA) определяли после преконцентрирования на смоле XAD-8 и разделения элюата при pH = 2 и последующим анализом $\text{C}_{\text{орг}}$ (Коньшев и др., 2021).

Для оценки степени концентрирования химических элементов в изучаемых водах был рассчитан коэффициент K_x , предложенный А. И. Перельманом (1982):

$$K_x = (m_x \times 100) / (a \times n_x), \quad (1)$$

где m_x – содержание химического элемента x в воде (мг/л); a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде (мг/л); n_x – содержание элемента x в породе (%). За состав пород приняты средние содержания химических элементов в верхней части континентальной коры (Григорьев, 2009).

Методика оценки величины тетрад-эффекта, основана на оценке отклонения измеренных концентраций РЗЭ центральных членов тетрады к величине, рассчитанной при помощи интерполяции по концентрации первого и последнего элемента тетрады (Irber, 1999):

$$T_i = ((C_{2cn} / (C_{1cn}^{2/3} \times C_{4cn}^{1/3})) / (C_{3cn} / (C_{1cn}^{1/3} \times C_{4cn}^{2/3})))^{0.5}, \quad (2)$$

$$TE_{1,3,4} = (T_1 \times T_3 \times T_4)^{1/3}, \quad (3)$$

где T_i – i-я тетрада; C_n – номер элемента в тетраде с 1 по 4-й; C_{cn} – нормированное по хондриту значение концентрации элемента; TE_n – общий тетрад-эффект.

Формы нахождения химических элементов с учетом ОБ в изучаемых водах рассчитаны в программе Visual Minteq с использованием модели NICA-Donnan. В модели подразумевается, что ОБ имеет макромолекулярную природу, то есть содержит несколько заряженных функциональных групп. Модель NICA-Donnan представляет собой комбинацию описания изотермы неидеальной конкурентной адсорбции (NICA) связывания с гетерогенным материалом в сочетании с электростатической подмоделью Donnan, описывающей электростатические взаимодействия между ионами и гуминовым веществом. Распределение ионов между двумя фазами в вышеобозначенных подмоделях регулируется равновесием Donnan. Предполагается, что количество связанного катиона в подмодели NICA находится в равновесии с концентрацией катиона в фазе Donnan. Подробное описание модели Nica-Donnan, а также критическая компиляция экспериментальных данных по связыванию металлов с гуминовыми веществами, используемая в актуальной версии Visual Minteq приведено в (Milne et al., 2003). Стоит отметить, что модель NICA-Donnan подразумевает взаимодействие со стехиометрией образующихся комплексов 1:1. Расчет форм нахождения химических элементов в изучаемых природных водах проведен для проб П1, П2, 22-01, 22-02, 22-03.

Для расчета индексов насыщения (SI) также был использован Visual Minteq. При расчете SI были учтены реакции комплексообразования, в том числе с ОБ, и окислительно-восстановительные реакции для переменновалентных элементов. SI был рассчитан по уравнению (2):

$$SI = \log IAP / K_{sp}, \quad (4)$$

где IAP — произведение активностей ионов, K_{sp} — константа произведения растворимости минерала. Отрицательное значение SI означает, что раствор недонасыщен, положительное значение свидетельствует о насыщении, околонулевое значение предполагает, что раствор находится в равновесии с минералом. Расчет был произведен для всех возможных фаз в рамках системы, состоящей из O, H, C, Cl, S, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb, Th, U. Однако, в результатах мы приводим рассчитанные индексы для минералов, относительно которых рассчитано равновесие или близко к нему. Исходный состав растворов задавался в виде ионов (для макрокомпонентов) и элементов (для микроэлементов). В качестве кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий были заданы pH и Eh природных вод согласно полевым измерениям. В расчетах были заданы полевые данные измерения температуры воды. Расчет индексов насыщения проведен для всех имеющихся проб.

Формы нахождения элементов в природных водах изучались экспериментально согласно схеме

на рисунке 3 с использованием последовательного фракционирования гидрофобной части природного ОБ (в основном гуминовой природы), положительно и отрицательно заряженных частиц. Для детального экспериментального исследования связанных с органическим веществом форм нахождения металлов для фракционирования выбраны пробы поверхностной воды шахт — П2 и 22-01. Вода объемом 100–250 мл последовательно пропускалась через картриджи с неполярным сорбентом DAX-8 для удаления гуминовой части природного ОБ, затем через катионообменную смолу DOWEX 50W-X8 и затем через анионообменную смолу DOWEX 1x8. Смолы и картриджи с сорбентом предварительно подготовлены промывкой и контролем чистоты элюатов в соответствии с протоколом (Guggenberger, 1994). Картридж с неполярным сорбентом предварительно активировался метанолом.

Дополнительно проведена параллельная серия фракционирования при pH равном 2, для оценки доли прочносвязанных с ОБ металлов. Значения pH корректировались растворами HCl и NaOH. Доля форм нахождения в экспериментах оценивалась по разнице концентраций между фракциями и отношением к их общему содержанию во фракции F0. В случае недостоверных отличий между фракциями (только для ионообменных смол), смолы после эксперимента промывались небольшим объемом 10M HNO₃ и в элюате определялось содержание элементов и рассчитывался масс-баланс.

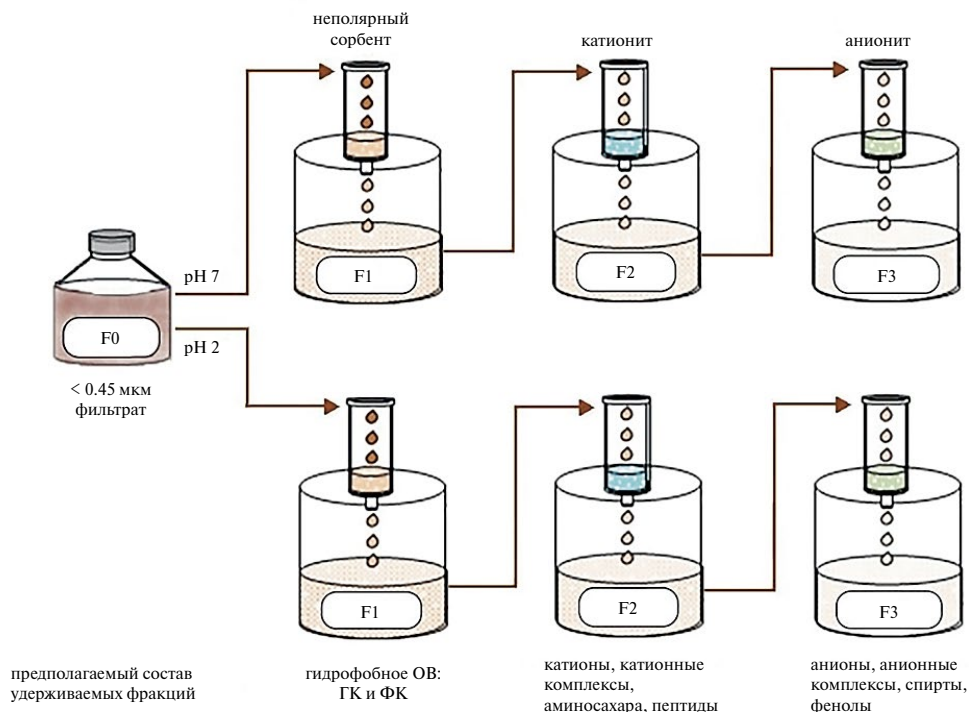


Рис. 3. Схема фракционирования форм нахождения элементов в природных водах.

Сумма фракций с учетом масс-баланса в экспериментах менялась от 87 до 107 %. Использовались реагенты классификации «for ultratrace analysis» и деионизованная вода Milli-Q Millipore (<1 мкг/л по растворенному $C_{орг}$), 18.2 М Ω /см. Масс-спектрометрические измерения растворов после фракционирования проведены на приборе PlasmaQuant MS Elite. Правильность измерений концентраций элементов оценивали методом введено-найденно с использованием растворов High Purity Standards ICP-MS-68 с введением добавки в те же образцы в качестве матрицы в пределах 50–200 % от истинного содержания элементов в пробах. Выход добавки составлял от 89 до 106 %.

Основные характеристики коллоидов установлены методами фотонкорреляционной спектроскопии на приборе Malvern Nano ZS. Концентрация и средний гидродинамический z -диаметр рассчитаны с помощью алгоритма мультимодального анализа методом неотрицательных наименьших квадратов (NNLS) по динамическому рассеянию света с узкополосным He-Ne лазером 633 нм и рассеивании излучения на угол 90° . Дзета-потенциал рассчитан по электрофоретической мобильности с использованием уравнения Гельмгольца-Смолуховского.

Из коллекции отвальных пород были изготовлены препараты для исследования их методами оптической поляризационной и электронно-сканирующей микроскопии. Электронный микроскоп Tescan MIRA 3, на котором производились исследования минерального состава, оснащен энерго-дисперсионным спектрометром X-MAX, позволяющим локально определять состав минеральной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минеральный состав пород

Породы в наблюдаемых отвалах рудника «Гербертц» представлены скарнами, развивающимися по мраморам. Всего на объекте можно выделить четыре типа скарнированных пород, между которыми существуют плавные переходы:

1) рудная разность, представленная магнетитом (не менее 80 %), с подчиненным количеством флогопита, а также халькопиритом и реликтами карбонатов;

2) гранат-пироксеновые скарны с меньшим количеством магнетита и большим количеством карбонатов (до 20–30 %), а также с присутствием халькопирита и пирита;

3) то же что и предыдущий тип, только с присутствием видимого флюорита;

4) малоскарнированные мрамора, представленные, главным образом, карбонатами.

Так как процентный минеральный состав извлеченных пород при эксплуатации рудника не

исследовался, а имеющиеся отвалы не дают возможности получить представление об этом, то подобную оценку можно произвести только качественно:

- оксиды: магнетит, недиагностируемые оксиды U, шеелит;
- фосфаты: F-апатит (2–2.7 мас. % F);
- фториды: флюорит;
- карбонаты: доломит (с содержанием до 3 мас. % Mn), кальцит (с содержанием до 0.2 мас. % Fe).
- силикаты: флогопит, минералы группы серпентина, эпидота, хлорита, гранат ряда андрадит-гроссуляр, пироксен (преимущественно диопсид);
- сульфиды: халькопирит, пирит, сфалерит, также по данным (Trüstedt, 1907) галенит.

Стоит также отметить, что по литературным данным, руда объектов «Нового рудного поля» отличалась от рудников «Старого рудного поля» более низким содержанием сульфидов и отсутствием касситерита (Trüstedt, 1907).

Химический состав природных вод

В настоящее время шахтные стволы рудника «Гербертц» затоплены и доступны для опробования. Графическое представление полевых измерений, приведенное на рис. 4, демонстрирует изменение физико-химических параметров изучаемых вод с глубиной. Наблюдаемый диапазон варьирования величины pH составляет от 6.33 до 8.2, и согласно этим данным, рассматриваемые воды можно отнести к разным типам от слабокислых до слабощелочных (рис. 4). Во всех шахтах с глубиной заметно уменьшение Eh от положительных или слабо отрицательных значений (42 – –9 mV), которые характеризуют переходную окислительно-восстановительную обстановку, до –172 mV, что относится к восстановительным условиям среды. Смена окислительно-восстановительных условий с глубиной вероятно в первую очередь связана с уменьшением количества растворенного кислорода, который является главным потенциалзадающим компонентом поверхностных природных вод. При этом количество растворенного кислорода в рассматриваемых водах наиболее контрастно изменяется в поверхностном слое 0–0.5 м, снижаясь постепенно до значений порядка 2 мг/л. Исключением была вода шахты Гербертц II, где растворенный кислород монотонно возрастал от 2.8 до 3.7 в диапазоне глубин 0.5–2.75 м. Наиболее ярко изменения показателей с глубиной демонстрируют измерения 2023 года для восточного ствола шахты Гербертц I, выполненные по профилю до 20 м (рис. 4 б).

Также с глубиной происходит снижение температуры изучаемых вод, которая опускается ниже 5°C на глубине около 4.5 метров и глубже остается

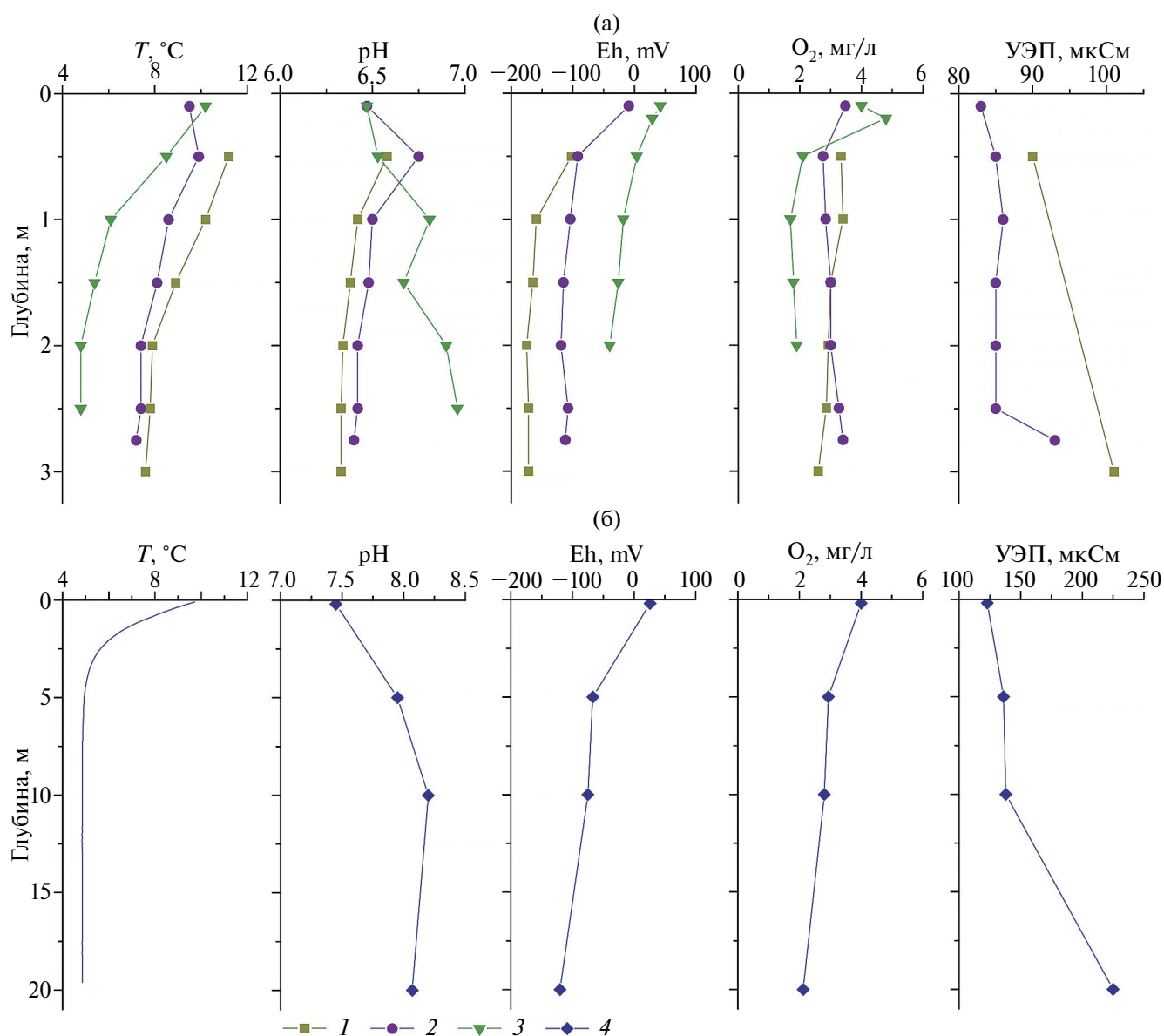


Рис. 4. Изменение физико-химических параметров вод рудника «Гербертц» с глубиной для проб, отобранных в 2021–2022 (а) и 2023 (б) годах. Показаны данные для шахтных стволов: 1 – Гербертц I западный, 2 – Гербертц II, 3 – Гербертц I восточный (2021), 4 – Гербертц I восточный (2023).

постоянной (рис. 4б). Стоит отметить, что подобная ситуация наблюдается также и в других шахтах, в которых удалось провести измерения.

Отмечено увеличение величины общей минерализации воды, что наиболее вероятно связано с более длительным взаимодействием воды с горными породами. По величине общей минерализации все рассматриваемые воды относятся к ультрапресным. При этом в поверхностном слое вода имеет наименьшую минерализацию – в среднем по всем опробованным шахтным стволам 68 мг/л. С глубиной значение минерализации выше: 81 мг/л – среднее значение для глубины 2–3 м и 138 мг/л – для 20 м.

По химическому типу воды относятся к гидрокарбонатному кальциево-магниевому типу (рис. 5). В анионном составе во всех изученных пробах резко доминирует гидрокарбонат ион. В катионном составе наблюдается большее разнообразие: преобладает кальций, содержание магния составляет от 20 %-экв/л и выше, а в пробах полевого сезона 2023 года отмечено повышенное содержания натрия (до 30 %-экв/л в пробе, отобранной с глубины 20 м).

В микрокомпонентном составе ярко выделяются химические элементы рудной специализации (Приложение Табл. 1; дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи). В первую очередь – это Fe, Zn и Cu. При

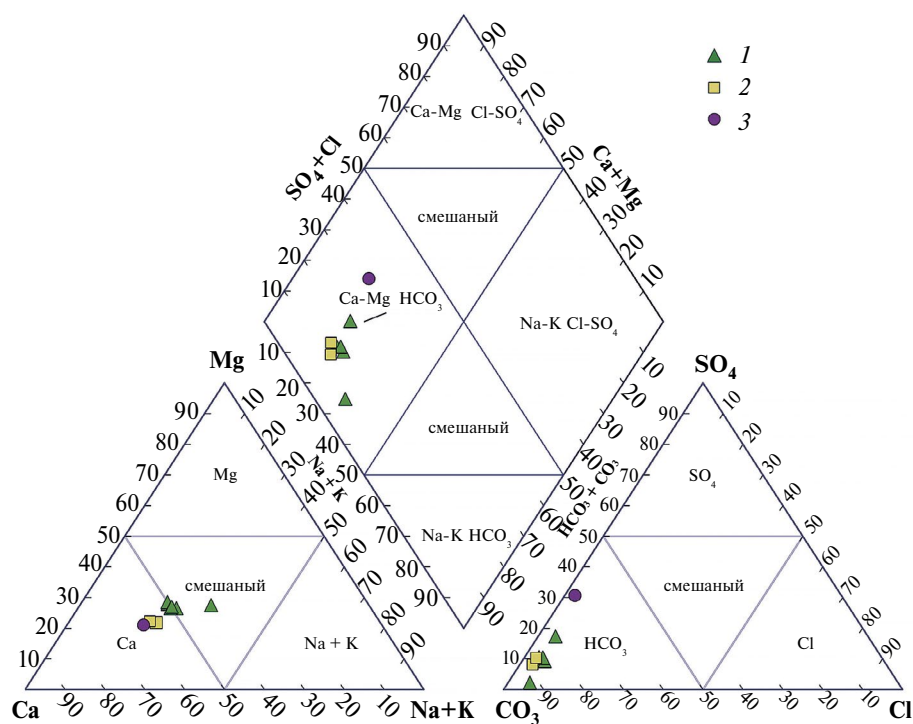


Рис. 5. Диаграмма Пайпера с нанесением данных по природным водам исторического рудника Гербертц. Показаны данные для шахтных стволов: 1 – Гербертц I восточный, 2 – Гербертц I западный, 3 – Гербертц II.

этом содержание Fe в пробах, отобранных на глубине выше, чем в поверхностных, а Zn и Cu наоборот. Наиболее вероятно, что Fe, Zn и Cu поступают в природные воды при окислительном растворении сульфидных минералов (пирит, сфалерит, халькопирит), содержащихся в породах рудника. Некоторое увеличение концентраций также отмечено для Pb, U и Th. Кроме вышеперечисленных химических элементов отмечены превышения значений геохимического фона для Al, V, Cr, Co, As, Rb, Sr и Mo. За значения геохимического фона приняты данные по поверхностным водам Северо-Западного федерального округа России, а также сопредельных территорий Финляндии и Норвегии (Государственная..., 2007). Более подробно микроэлементный состав рассмотрим при помощи коэффициентов концентрирования (рис. 6), поскольку абсолютные концентрации микроэлементов достаточно низкие, а при нормировании можно продемонстрировать выявленные закономерности.

Согласно расчетам, большая часть рассматриваемых элементов в изучаемых природных водах относится к группе элементов среднего концентрирования (Ca, Mg, Na, Li, Mn, Zn, As, Sr, Y, W), несколько меньшая часть (Si, V, Co, Ni, Rb, Ba) – к группе элементов слабого концентрирования. Отдельные элементы в разных пробах относятся к разным группам по степени концентрирования.

К элементам, имеющим сильную степень концентрирования, можно отнести только S (за исключением пробы, отобранной с глубины 20 м). Кроме S в профиле пробы 23–64 выделяются Ti и Co, как элементы с наименьшими значениями K_х и W, имеющий наибольшую величину рассматриваемого показателя. Стоит также отметить, что профиль элементов точки 22–03 отличается от других рассматриваемых вод в точках значений Li, Y, Pb, U и Th. Эта проба была отобрана из шахты «Гербертц-II», находящейся на удалении от рудника «Гербертц-I», и вероятно эти различия связаны с отличиями в составах пород, с которыми происходит взаимодействие. Элементный профиль точки 22–03 указывает на отсутствие дренирования либо его незначительное проявление для пород, обогащенных Li, Pb, Th и U, которые являются источниками данных элементов в воде других стволов изучаемых шахт, либо отсутствие подтока подземных вод с таким элементным профилем. Также отмечается более высокая концентрация сульфат-иона в этой точке. Различие в составе дренируемых пород для групп шахт «Гербертц-I» и шахты «Гербертц-II» по совокупности гидрогеохимических показателей подтверждается отличием формы нормированных спектров РЗЭ и контрастностью европиевой аномалии (рис. 7). Форма отдельных нормированных спектров РЗЭ с разных глубин одной и той же шахты практически идентична,

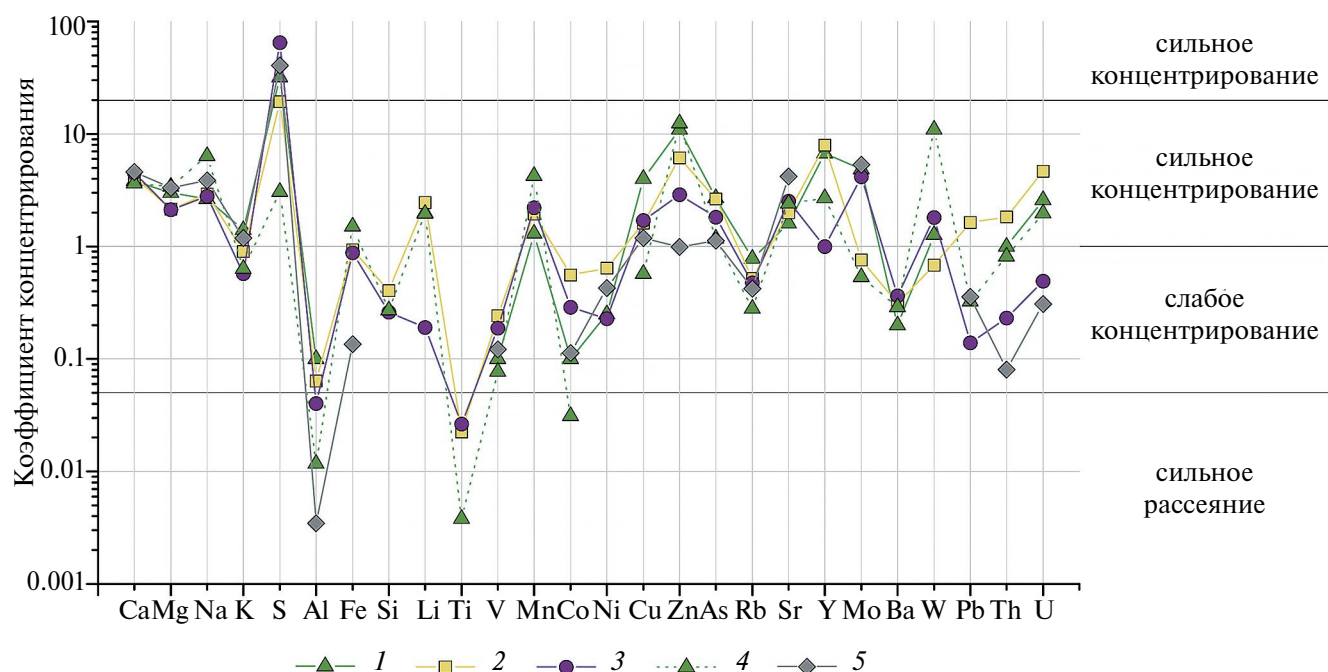


Рис. 6. Коэффициенты концентрирования некоторых элементов в водах исторического рудника «Гербертц». Показаны данные для: 1 – П2, 2 – 22-01, 3 – 22-03, 4 – 23-64, 5 – геохимический фон (Государственная..., 2007).

меняется лишь суммарная концентрация этой группы элементов. Нормированное соотношение La/Lu (наклон спектра) также отличается, изменяясь от 2.6 до 3.8 в пробах, отобранных из группы шахт «Гербертц- I», и составило 7.1 для вод шахты «Гербертц-II».

В рассмотренных на (рис. 7) нормированных на хондрит (McDonough, Sun, 1995) спектрах РЗЭ из отобранных водных проб наблюдается тетрад-эффект W-типа (Irber, 1999). Данный эффект отмечается у водорослей, морской воды и грунтовых вод (Masuda, Ikeuchi, 1979). В виду погрешности метода ICP-MS, рассчитанный по (Irber, 1999) суммарный тетрад-эффект по 1, 3 и 4 тетрадам для W-типа является значимым если $TE_{1,3,4} < 0.9$ (Ясныгина, Рассказов, 2008). Однако, ни одна рассмотренная в данной работе водная проба не попала в эти значения. Поскольку интенсивность проявления данного эффекта в водной среде связана с комплексобразованием (Kawabe, 1992; Kawabe et al., 1999; Kawabe, 1999), а РЗЭ обладают высоким сродством к ОВ (Tang, Johannsson, 2003), тетрад-эффект вероятно будет проявлен сильнее в случае более активного привноса ОВ в воды рудника.

Согласно данным зондирования, электропроводность с глубиной увеличивается, то есть растет величина общей минерализации и достаточно равномерно с ее ростом увеличивается концентрация макро- и микроэлементов. Поэтому коэффициенты концентрирования для проб 2023 года были весьма близки по своим величинам и не приведены на рис. 6.

Величины коэффициентов концентрирования, рассчитанные для фоновых значений (рис. 6), в точках макроэлементов как правило несколько выше величин, рассчитанных для вод рудников, а в точках микроэлементов наоборот ниже. Наиболее хорошо это проявилось для Al, Fe, Zn, U и Th, но также заметно для Co и As. Данное сравнение позволяет подтвердить рудную специализацию изучаемых природных вод. Однако мы не получили

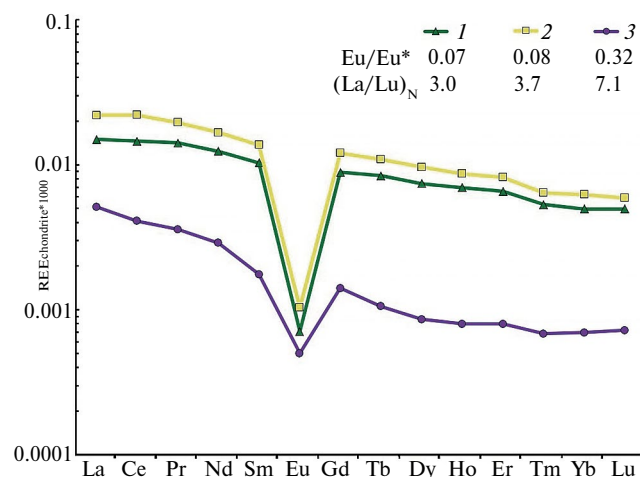


Рис. 7. Распределение РЗЭ в природных водах рудника «Гербертц». Показаны данные для: 1 – Гербертц I восточный (среднее по данным 2021–2023 гг.), 2 – Гербертц I западный (среднее по данным 2022 г.), 3 – Гербертц II (2022 г.).

Таблица 1. Индексы насыщения минералов, рассчитанные для природных вод рудника «Гербертц»

Минерал	Номер пробы								
	22-01	22-02	22-03	П1	П2	23-61	23-62	23-63	23-64
Кальцит	−5.5	−2.5	−2.5	−1.9	−2.3	−0.8	−0.9	−0.6	−0.2
Церуссит	−7.9	−4.3	−6.2	−4.6	−16.0	−4.6	−5.0	−4.8	−4.7
Fe(OH) ₂ (с)	−4.2	−4.7	−4.5	−3.5	−4.7	−1.3	−1.9	−0.8	−0.5
Ферригидрит	−2.7	−6.1	−4.4	−2.5	−2.0	0.4	−0.1	0.9	0.4
Гетит	0.0	−3.0	−1.3	0.7	1.1	3.5	3.0	4.1	3.6
Гематит	2.5	−3.6	−0.3	3.7	4.5	9.4	8.4	10.4	9.5
Лепидокрокит	−0.8	−3.2	−1.6	0.6	0.8	3.4	2.9	4.0	3.5
Маггемит	−5.3	−10.1	−6.9	−2.5	−2.1	3.1	2.1	4.3	3.4
Магнезит	−7.0	−3.6	−3.7	−2.8	−3.4	−1.8	−1.8	−1.5	−1.0
Магнетит	6.3	−1.1	2.5	7.2	7.1	15.2	13.7	16.7	16.1
Родохрозит	−5.2	−2.1	−2.1	−1.3	−2.1	−0.2	−0.3	0.0	0.5
Сидерит	−4.3	−1.2	−1.3	−0.4	−1.6	0.5	0.0	0.8	1.4
Смитсонит	−5.9	−3.1	−3.2	−2.6	−2.4	−0.8	−0.8	−0.5	−0.3
Витерит	−9.0	−5.9	−5.8	−5.5	−5.8	−4.2	−4.2	−4.0	−3.5
Цинкит	−4.5	−6.3	−5.9	−5.4	−5.0	−2.5	−2.4	−2.0	−2.0

такой закономерности для Cu и Ni, что объясняется высокими фоновыми значениями этих элементов, что в свою очередь обусловлено высокими концентрациями этих металлов в природных водах районов комбинатов «Североникель», «Печенганикель», входящих в территорию расчета фона.

Стоит отметить, что накопление химических элементов в природных водах изучаемого объекта является результатом их взаимодействия с породами рудника и контролируется насыщением по отношению к минералам, а также комплексообразования. Эти процессы рассмотрены в разделах ниже.

Индексы насыщения

Среди рассматриваемых минералов наибольший интерес представляют минералы Fe (табл. 1). Гематит и магнетит являются наиболее устойчивыми фазами Fe и рассчитанное для них насыщение обусловлено равновесным подходом, использованным в расчетах. В природе в иных климатических условиях встречаются примеры образования вторичного гематита (Sracek, 2015), очевидно, что в нашем случае вторичными фазами являются гетит, ферригидрит, лепидокрокит. На глубине, где вероятно доля Fe(II) выше, чем на поверхности, вода близка к насыщению с фазой Fe(OH)₂ и насыщена относительно сидерита. Кроме сидерита вода на глубине насыщена относительно родохрозита. В целом стоит отметить, что для карбонатных минералов (кальцит, магнезит, церуссит, смитсонит, витерит) в воде, отобранной с глубины, индексы насыщения выше, чем в поверхностных условиях, что вероятно связано

с более высокими концентрациями металлов и гидрокарбонат-иона на глубине.

Формы нахождения химических элементов в природных водах

Распределение по формам нахождения выбранных химических элементов рассмотрено относительно содержания разных типов органических кислот и типов связей, а также относительно общей концентрации рассматриваемого химического элемента. В модели были рассмотрены два типа связей: фенольная и карбоксильная, а также взаимодействие металлов с гелевой фазой типа Donnan.

Рассматривая формы нахождения отдельных химических элементов, можно выделить несколько групп по формам распределения. К наиболее многочисленной группе относятся химические элементы, доминирующей формой которых является простая ионная форма (85–96 %), а второй по распространенности является органическая форма в фазе Donnan (3–7 %). На другие типы связей с органическим веществом, а также на сульфатные и карбонатные формы приходится около 1 % от общего содержания химического элемента в исследуемых водах. К этой группе относятся Ca, Mg, Mn, Sr, Zn, Ba, Co, Cd (табл. 2). В таблице приведены минимальные и максимальные процентные содержания форм нахождения, рассчитанные относительно концентрации рассматриваемого химического элемента.

Схожее распределение по формам нахождения имеют Ni и Fe(II). Для этих металлов также

Таблица 2. Формы нахождения металлов (в % для каждого элемента) в природных водах рудника «Гербертц»

Ca		Ba		Th	
Ca ²⁺	91–96	Ba ²⁺	91–96	ThFA(phen)	100
CaSO ₄	1–2	BaSO ₄	0–1	U	
CaHCO ₃ ⁺	0–1	BaHCO ₃ ⁺	0–1	UO ₂ HA(phen)	100
CaD	3–7	BaD	3–7	Y	
Mg		Ni		Y ³⁺	16–28
Mg ²⁺	91–96	Ni ²⁺	71–76	YOH ²⁺	0–1
MgCl	0–1	NiSO ₄	0–1	YSO ₄ ⁺	1–5
MgSO ₄	0–1	NiCO ₃	0–1	Y(CO ₃) ₂ [–]	0–2
MgHCO ₃ ⁺	0–1	NiHCO ₃ ⁺	0–3	YCO ₃ ⁺	34–64
MgD	3–7	NiD	4–6	YHCO ₃ ²⁺	2–3
Mn		NiFA(carb)	6–10	YD	16–31
Mn ²⁺	87–94	NiFA(phen)	2–88	Cs	
MnSO ₄	0–1	NiHA(carb)	1–4	Cs ⁺	100
MnHCO ₃ ⁺	1	NiHA(phen)	0–5	Mo	
MnCO ₃	0–1	Fe(II)		MoO ₄ ^{2–}	85–89
MnD	3–7	Fe ²⁺	75–89	MgMoO ₄	5–10
MnFA(carb)	1–3	FeSO ₄	0–2	CaMoO ₄	5–6
Sr		FeHCO ₃ ⁺	0–1	W	
Sr ²⁺	90–93	FeD	3–6	WO ₄ ^{2–}	85–89
SrSO ₄	1–2	FeFA(carb)	7–17	MgWO ₄	5–10
SrHCO ₃	1	FeHA(phen)	0–1	CaWO ₄	5–6
SrD	3–7	Fe(III)		Be	
Co		FeFA(carb)	5–20	Be ²⁺	0–3
Co ²⁺	84–91	FeFA(phen)	1–2	Be(OH) ₂	96–100
CoSO ₄	0–1	FeHA(carb)	1	Ti	
CoHCO ₃ ⁺	2–5	FeHA(phen)	78–94	Ti(OH) ₄	100
CoD	3–7	Pb		Sn	
CoFA(carb)	2–3	Pb ²⁺	0–1	Sn(OH) ₆ ^{2–}	99
CoHA(carb)	0–1	PbFA(carb)	4–8	Al	
Zn		PbFA(phen)	83–93	AlOH ²⁺	1–2
Zn ²⁺	85–93	PbHa(carb)	1–6	Al(OH) ₂ ⁺	2–17
ZnSO ₄	0–2	PbHA(phen)	1–3	Al(OH) ₃	1–18
ZnCO ₃	0–1	Cu		Al(OH) ₄ [–]	2–35
ZnHCO ₃ ⁺	1–2	CuFA(carb)	13–29	Al ₂ (OH) ₂ CO ₃ ²⁺	4–58
ZnD	3–7	CuFA(phen)	49–76	AlFA(phen)	27–48
ZnHA(carb)	0–2	CuHA(carb)	1–6	AlHA(phen)	1–4
ZnHA(phen)	0–2	CuHA(phen)	6–16	As(V)	
Cd		V		HAsO ₄ ^{2–}	20–42
Cd ²⁺	87	VOFA(carb)	0–1	H ₂ AsO ₄ [–]	58–80
CdCl ⁺	1	VOFA(phen)	83–94	As(III)	
CdHCO ₃ ⁺	1	VOHA(carb)	1–4	H ₃ AsO ₃	100
CdD	3	VOHA(phen)	4		
CdFA(carb)	7				

Примечания. D – фаза типа Донпан; показаны комплексы с содержанием > 1 %.

основной формой нахождения является простая ионная (71–76 и 75–89 % для Ni и Fe(II) соответственно), но для них характерны более значительные доли органических комплексов. В фазу Доннан связывается 3–6 % от общего содержания этих металлов. Большее содержание имеет фульватные комплексы с карбоксильным типом связи — в среднем 36 % для Ni и 13 % для Fe.

Для Fe(III) доминирующей формой является гуминовая с фенольным типом связи (78–94 %). Стоит отметить, что оставшаяся часть Fe(III) приходится на другие органические комплексы — фульватные преимущественно с карбоксильным типом связи.

Для Pb, Cu, V, U и Th также характерно нахождение исключительно в органических комплексах. При чем преобладает фенольный, то есть более прочный тип связи. В фульватном комплексе с фенольным типом связи связано до 100 % U, до 76 % Cu, 93 %, Pb, 94 % V и 100 % Th. Другой распространенной формой нахождения для Cu и Pb является также фульватная с карбоксильным (более слабым типом связи).

Для Y характерна карбонатная форма (до 64 %), простая ионная (до 28 %); в фазу Доннан связывается до 31 % Y. Для Cs резко доминирующей является простая ионная форма. Для Be, Al, Ti, Sn преобладающими является гидроксильные формы.

Рассматривая формы нахождения химических элементов относительно содержания органического вещества можно выделить следующие факты. В фазе типа Доннан аккумулируются в основном следующие элементы: Ca (54–66 %) > Mg (23–30 %) > Fe (8–13 %) > Na (1 %) > Mn (1 %). Проценты указаны относительно количества Доннановской фазы.

В структуре распределения фульватных и гуминовых форм с разными типами связей можно выделить следующие ряды: для FA с карбоксильным типом связи Fe > Ca > Mg > Mn > Cd > Al > Cu, для FA с фенольным типом связи Al > V > Cu > Pb > Th > U, для HA с карбоксильным типом Fe > Mg > Ca > Al > Mn > Zn > Cd > Cu, для HA с фенольным типом Al > Fe > Mg > Cu > Zn > Cd > V. Несмотря на высокую степень сродства к органическому веществу Pb, Cu, U, Th, Y, V и Ni, эти микроэлементы связывают лишь незначительную часть доступных активных центров HA и FA.

В базе данных констант устойчивости органических комплексов Visual Minteq отсутствуют данные для Be, Mo, W, Ti и Sn. Эти элементы не отличаются разнообразием форм нахождения: Ti, Sn и Be находятся в форме гидроксидов, а для W и Mo характерна анионная форма.

Фракционирование органических форм элементов в природных водах

Неоднозначность интерпретации данных термодинамических расчетов для прогнозов трансформации геохимических условий среды и степени изменения подвижности широкого спектра элементов-загрязнителей ставит вопрос о дополнении таких данных экспериментальными работами.

Первоначальной идеей авторов был подбор метода фракционирования органического вещества природных вод с максимальной дискриминацией основных функциональных групп гуминовых веществ с разной степенью афинности (сродства) к элементам — карбоксильной и фенольной — для оценки сопоставимости расчетных и экспериментальных данных. Однако учитывая особенности как самой модели NICA-Donnan, так и трудности задачи селективного разделения карбоксильных и фенольных групп, за основу был принят метод фракционирования органического вещества на гидрофобные и гидрофильные подфракции с последующим разделением гидрофильной фракции по заряду. Дополнительно такой же протокол фракционирования проведен в кислой среде (pH 2). Известно, что гуминовая часть природного ОВ способна конформационным изменениям при вариациях кислотности среды и солесодержания. Часть функциональных групп гуминовых макромолекул инактивируется из-за более компактного гидрофобного каркаса и вклад водородных связей растёт. В результате геохимических изменений в результате деструкции поступившего в стволы шахт аллохтонного ОВ может изменяться и кислотный

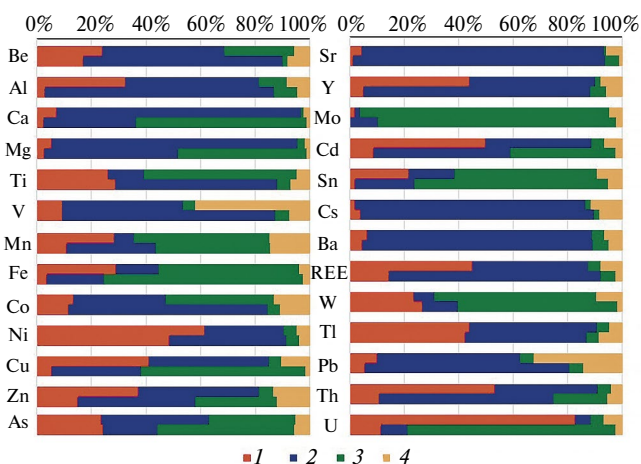


Рис. 8. Распределение форм нахождения в природных водах рудника Гербертц по данным фракционирования. Верхние ряды — распределение при исходном околонейтральном pH, нижние ряды — при pH 2, 1 — связанные с гуминовыми веществами (гидрофобным ОВ), 2 — положительно заряженные формы, 3 — отрицательно заряженные формы, 4 — нейтральные (незаряженные) формы нахождения.

баланс такого типа водных объектов. Закисление бореальных поверхностных вод значительно меняет как природу самого ОВ, так и его биодоступность (Моисеенко, 2017; Aleshina, 2024). Распределение органических форм металлов в кислых условиях можно рассматривать как жесткий консервативный сценарий изменения геохимической обстановки для возможности оценки доли непрочносвязанных с ОВ металлов.

Анализ распределения органических форм нахождения в нейтральных и кислых условиях (рис. 8) позволил разделить изученные элементы на несколько групп. Первая группа — металлы, прочносвязанные с органическими макромолекулами, с отсутствием либо незначительным изменением доли элемента, извлекаемого вместе с гидрофобным ОВ. В порядке убывания доли, связанной с гуминовыми веществами: $Ni > Ti > Tl > As > W > Be > Co$. Вторая условная группа элементов — металлы с резким снижением доли, связанной с гуминовыми веществами, при переходе к pH 2. Как уже было сказано выше, изменение pH приводит к высвобождению слабосвязанных и сорбированных на поверхности органоминеральных частиц металлов в раствор, что позволяет с определенной долей условности разграничить органические прочносвязанные и слабосвязанные формы нахождения. К последним относятся U, Al, Cu, Cd, Y и PЗЭ, а также Th. Предполагается, что эта доля элементов была слабо (электростатически) связана с ОВ, либо была ассоциирована с коллоидами (окси)гидроксидов Fe и Mn, которые при понижении pH растворились и перешли быть удерживающей фазой. Преимущественно ионная форма нахождения характерна для щелочноземельных элементов (Mg, Ca, Sr, Ba) и Cs. Миграция многозарядных элементов определялась преимущественно анионными комплексами — Mo, W, Sn, и в кислой среде дополнительно U.

Отмечается наличие извлекаемой анионообменной смолой доли железа — порядка 45 % при естественном pH изученных вод и до 70 % — при подкислении до pH 2. Это может быть объяснено отсутствием селективности неполярных сорбентов типа DAX-8 к удержанию органоминеральных коллоидов, которые являются значимой фазой для переноса железа в природных водах. Однако данная фаза, вероятно, удерживается анионообменной смолой. При pH 2 этот эффект усиливается. На анионите в кислой среде также задерживается и существенная доля таких элементов как Ca, Mg, Cu и Cd. Высокая доля анионных форм железа фиксировалась в речных водах холодного и влажного климата (Aleshina et al., 2024). В вышеуказанной работе высказано предположение о доминировании в анионных комплексах аллохтонного ОВ, поскольку доля анионных форм положительно коррелировала с ароматичностью выделенных анионных

субфракций. В наших экспериментах среди органических форм нахождения доминировали негуминовая часть ОВ и возможно коллоиды (см. электронное приложение Табл. 2). При подкислении воды доля органических форм урана снижается в 6–8 раз. Наиболее вероятная форма нахождения урана в околонеutralных растворах — это растворенные тройные уранилкарбонатные комплексы с отрицательным зарядом, либо сорбированные на поверхности минеральных коллоидов уранилкарбонаты с внутрисферной координацией с двумя или тремя карбонат-ионами, которое обеспечивает достаточно прочную связь, чтобы противостоять силам отталкивания между поверхностью и анионом (Jo et al., 2018).

Для подкисленных растворов вероятной формой нахождения урана могут быть катионы уранила, гидроксикомплексы уранила и связанные с фульвокислотами комплексы. Поскольку при фракционировании преимущественно ароматическая часть ОВ была удалена, то часть ОВ с преобладанием алифатических компонентов могла остаться в растворе. Часть урана в форме катионов задержалась на катионообменной смоле, и оставшаяся часть распределилась между незаряженными частицами и анионообменнике. Способность анионообменных смол задерживать алифатические компоненты растворенного ОВ и частиц коллоидной и субколлоидной размерности ранее уже обсуждалась в литературе (Wiercik, 2024).

Более детальная интерпретация связи металлов с гидрофильной частью растворенного ОВ — белковыми и углеводными компонентами, низкомолекулярными карбоксикислотами и другими соединениями затруднена ввиду отсутствия достоверного их детектирования в полученных фракциях и невозможности разделения ионной и органической составляющих, удержанных на ионообменных смолах, а также присутствия природных коллоидов. Экспериментальные исследования по фракционированию ОВ природных вод на отдельные составляющие с учетом его химических связей с присутствующими в системе элементами в условиях металлогенической специфики объекта исследования проводятся впервые. Планируется продолжить такие исследования с доработкой методики выделения субфракций природного ОВ. Несмотря на то, что такие работы предъявляют высокие требования к применяемым аналитическим методам, а детальный анализ конкретных характеристик отдельных фракций не позволит в дальнейшем обратно экстраполировать полученные закономерности на всю систему, более представительный набор экспериментальных данных позволит достовернее оценивать поведение опасных с экологической точки зрения элементов в связке вода-минерал-ОВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая геохимический облик природных вод рудника «Гербертц», стоит отметить повышенное содержание элементов рудной специализации на фоне низкой величины общей минерализации. Эта тенденция с некоторыми отличиями в концентрациях отдельных химических элементов также была отмечена при изучении других рудников Питкярантского района (Коньшев и др., 2021; Sidkina et al., 2024 и др.), что говорит скорее о региональной закономерности, чем о локальном наблюдении. Геохимическая специализация изучаемых вод обусловлена их взаимодействием с горными породами, для которых характерна рудная минерализация. Минералами-концентраторами рудных элементов данного района преимущественно являются сульфиды (халькопирит, пирит, сфалерит, также по данным (Trüstedt, 1907) галенит). Для всех изученных проб природных вод рудника «Гербертц» характерны повышенные концентрации Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As и W. При детальном изучении было замечено, что природные воды рудника «Гербертц II», находящегося на удалении от «Гербертц I», отличаются по содержаниям Li, Pb, Th, U (рис. 6), а также по профилю распределения РЗЭ и Y (рис. 7). Эти различия можно объяснить тем, что рудники заложены в разных горизонтах (рис. 2) и вероятно взаимодействие изучаемых вод происходило с породами, несколько отличающимися по составу.

Опробование природных вод восточного шахтного ствола «Гербертц I», проведенное в полевом сезоне 2023 года при помощи батометра с использованием дистанционного зондирования, позволило получить первые данные о химическом составе вод рудника на глубине. Полученные данные свидетельствуют об увеличении содержаний большинства рассматриваемых элементов на глубине (см. электронное приложение Табл. 1) и величины электропроводности (рис. 4б). Вероятно, в нашем случае увеличение концентраций связано с более длительным взаимодействием вода-порода. Мы предполагаем, что источником вод рудника являются атмосферные осадки. То есть в верхних слоях происходит регулярное разбавление свежими порциями атмосферных осадков, а на глубине в условиях застойного режима вода дольше взаимодействует с породами рудника и накапливает более высокие концентрации химических элементов. Кроме этого, результаты зондирования показывают снижение температуры воды на глубине (5 на глубине 4,5 м и ниже). Более высокая растворимость карбонатов при низкой температуре может быть причиной более высокого содержания гидрокарбоната в воде по сравнению с поверхностными слоями.

Для изучаемых природных вод характерно присутствие ОВ, которое образует комплексы

с металлами, аккумулируя их таким образом в растворе. Наиболее ярко это проявляется в поведении Fe. Высокая устойчивость комплексов Fe(III) с ОВ приводит к накоплению Fe в природных водах и препятствует образованию вторичных минералов. При отсутствии ОВ в окислительных условиях Fe осаждается в виде (гидро)окислов и практически не задерживается в растворе (Крайнов и др., 2012).

Несмотря на то, что оценка влияния органического вещества гуминовой природы на поведение химических элементов в природных водах демонстрировалась и обобщалась во многих работах (Vega, Weng, 2013), предлагаемые подходы к фракционированию ОВ и установлению связей металл – природный лиганд недостаточно селективны и не универсальны (Yang et al., 2021). Среди множества таких исследований в первую очередь вызывают интерес экспериментальные работы, где предлагается развивать методы физического и химического фракционирования, исследования механизмов образования комплексов металлов с ОВ, а также установление констант комплексообразования и сорбции. Другое направление – это расчетные исследования, позволяющие моделировать (предсказывать) формы нахождения элементов с использованием специализированных программных пакетов таких как PHREEQC, HCh, WATEQ4F, Visual Minteq, Geocheq, HydroGeo (Merkel et al., 2005; Lepokurova et al., 2022; Липатникова, Гричук, 2011; Gogoi et al., 2016; Колпакова и др., 2018). Реже встречаются работы, в которых данные подходы использованы комплексно для тяжелых металлов (Дину, Шкинев, 2020), щелочноземельных элементов (Cai et al., 2024), редокс-активных элементов (Zhang et al., 2021) и радионуклидов (Торопов и др., 2020).

Как уже говорилось выше, на связывание металлов с гуминовыми веществами существенное влияние оказывают не только ионно-солевой состав вод, а также кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия среды, но также природа и состав ОВ. Поэтому эти параметры учитываются как в экспериментальных исследованиях, так и в расчетных методах. Стоит также отметить, что оба подхода имеют свои преимущества и недостатки.

Для количественной оценки распределения форм нахождения металлов, связанных с растворенным ОВ, детально описана на большом экспериментальном материале модель неидеальной конкурентной адсорбции (NICA), дополненная моделью Donnan для учета неспецифических (электростатических) взаимодействий (Kinniburgh et al., 1999). В модели предполагается, что доминирующую роль в комплексообразовании играют кислотные группы, а химическая гетерогенность ОВ может быть описана с помощью ряда специфических констант сродства к протону. Данная модель

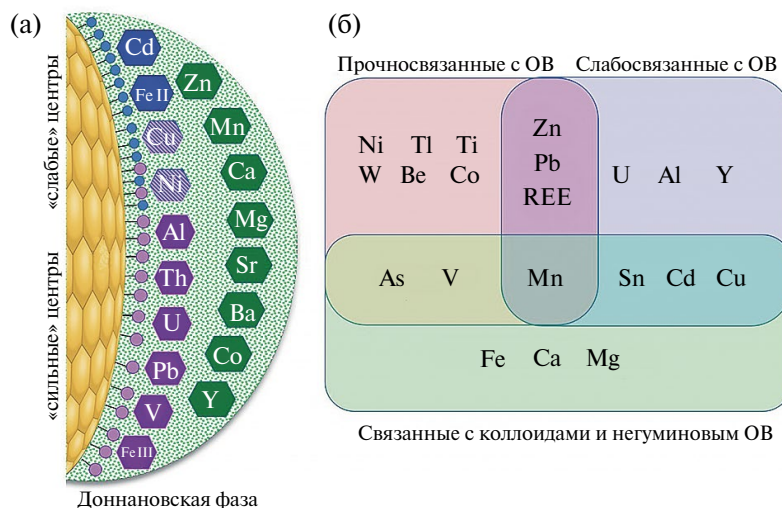


Рис. 9. Общая схема распределения рассмотренных химических элементов по органическим формам (а – по результатам моделирования, б – на основе эксперимента по фракционированию).

предполагает учет суммы бимодального распределения центров связывания, которые условно разделены на типы центров с высоким и низким сродством к протону. Учитывая особенности состава функциональных групп гуминовых веществ, к высокоспецифичным («сильным») центрам относят фенольные группы, а к низкоспецифичным – карбоксильные. Такое обозначение прижилось в литературе несмотря на то, что в бимодальном распределении они перекрываются и фенольные и карбоксильные радикалы могут выступать в качестве и сильных и слабых центров связывания (Koorpal et al., 2005, 2020).

Преимущество модели NICA-Donnan в том, что расчетный аппарат части NICA учитывает влияние pH, ионной силы и конкуренцию ионов, а параметры доннановских неспецифичных взаимодействий не чувствительны к вариабельности размеров и пространственной геометрии гуминовых макромолекул. Практика показала, что модель NICA-Donnan хорошо описывает экспериментальные данные, включая конкуренцию ионов, и что модель может использоваться в сочетании со спектроскопическими измерениями (Fan et al., 2022; Zhang et al., 2021).

Результаты термодинамических расчетов взаимодействия металлов с растворенным ОВ, полученные с помощью модели NICA-Donnan, в разной степени адекватны природным наблюдениям. Чем отдаленнее структурные и размерные характеристики пула органических макромолекул в конкретных образцах от экспериментально испытанных и заложенных в рассматриваемую модель ее авторами (Kinniburgh et al., 1999), тем неопределеннее получаемые расчеты форм нахождения связанных с ОВ элементов. Слабой стороной модели

NICA-Donnan является параметр ион-специфической неидеальности n_{ij} из-за его нечувствительности к стехиометрии комплексов металлов с функциональными группами (Koorpal et al., 2020). Также в модели NICA-Donnan рассматривается лишь мультидентатное связывание металлов либо с несколькими карбоксильными группами, либо с несколькими фенольными. Смешанные комплексы, включающие как карбоксильные, так и фенольные группы, встречающиеся в природе, не рассмотрены в модели. Отсутствуют константы связывания с S- и N-содержащими лигандами гуминовых веществ, которые могут вносить некоторый вклад в комплексобразование. К недостаткам также можно отнести значительные упрощения описания электростатических взаимодействий (в части Donnan), где не учитываются специфическая конкуренция ионов, диффузная компенсация заряда, химическая и электростатическая гетерогенность. Однако перечисленные параметры в совокупности исчерпывающе не описаны и другими моделями по мнению (Brunn, 2010).

Для корректной интерпретации экспериментальных данных по фракционированию органических форм нахождения элементов (рис. 8) необходимо учитывать особенности поведения элементов и растворенного ОВ в процессе выделения индивидуальных фракций как между собой, так и при взаимодействии с поверхностью ионообменных смол и сорбентов. Следует принимать во внимание наличие коллоидной фракции. При природном pH наиболее вероятно наличие в растворе коллоидной фазы (окси)гидроксидов железа, покрытых пленкой гуминовых веществ (Мальковский, Пэк, 2009; Liao et al., 2017). Гуминовые кислоты при нейтральных значениях pH заметно более ионизированы

и собираются в нитевидные структуры, максимально увеличивая площадь взаимодействия (Alvarez-Puebla, Garrido, 2005; Lan et al., 2022). Связь металлов с природным ОВ складывается из суммы механизмов: электростатических взаимодействий, комплексообразованием с функциональными группами НА и FA, ионного обмена и сорбции на органоминеральных коллоидах (поверхностное комплексообразование). При снижении pH до 2 происходят следующие процессы: растворение коллоидов (окси)гидроксидов железа, перестройка гуминовых молекул в более компактные каплевидные или шаровидные структуры (Lan et al., 2022; Yang et al., 2021). Это приводит к увеличению гидрофобности органических макромолекул и росту вклада водородных связей. Также наблюдается укрупнение частиц с выходом среднего гидродинамического диаметра за пределы принятых ИЮПАК границ размеров коллоидов наряду со снижением их заряда (см. электронное приложение Табл. 2). Вклад электростатических взаимодействий резко уменьшается. Слабо связанные с растворенным ОВ металлы из-за протонирования активных центров макромолекул и усиления внутри- и межмолекулярного отталкивания переходят в раствор в ионную форму, либо вторично захватываются неорганическими коллоидами (Cai et al., 2024). Прочные связи с гуминовыми веществами сохраняются. Дзета-потенциал коллоидов изученных вод при подкислении сохранял отрицательный заряд. Соответственно, эти коллоиды могли задерживаться анионообменной смолой.

Схематично результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных по особенностям миграции элементов в органических формах можно обобщить (рис. 9).

Вопрос о сопоставлении данных по моделированию органических форм нахождения элементов и их экспериментальному определению остается в определенной степени философским и восходит к дихотомии подходов изучения свойств самой природы и структуры органического вещества: “моделировать измеряемое” и “измерять моделируемое” (Elliott, 1996; Brunn, 2010). Ни один из экспериментальных методов фракционирования не позволяет получить воспроизводимый, строго определенный, упорядоченный пул природного органического вещества, который можно точно быть описан термодинамической моделью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования выявлено, что вода исторического рудника «Гербертц» является гидрокарбонатной кальциево-магниевого с повышенным содержанием сульфат-иона в некоторых пробах. Одной из основных геохимических особенностей является достаточно высокое содержание микроэлементов, в первую очередь элементов рудной

специализации, на фоне низкой величины общей минерализации, что объясняется взаимодействием со специфичными породами района. На примере восточного ствола рудника «Гербертц I» показано увеличение концентрации химических элементов, как в основном ионном, так и в микроэлементном составе. Для всех изученных проб природных вод рудника «Гербертц» характерны повышенные концентрации Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As и W. Источниками этих элементов являются породы рудника, содержащие по нашим и литературным данным такие фазы как пирит, халькопирит, сфалерит, шеллит, а также изоморфные примеси в этих фазах (Воробей, 2023).

Изменения горных пород в процессе добычи магнетитовой руды, связанные с вскрышными работами, дроблением, сооружением отвалов и другие вмешательства, привели к увеличению соотношения порода-вода и соответственно более активному накоплению химических элементов в изучаемых природных водах.

Недонасыщенность поверхностных вод стволов шахт рудника по отношению к большинству минералов пород рудника в совокупности с высоким содержанием растворенного ОВ, выступающего в роли комплексообразующего агента для ряда металлов и металлоидов, являются основными факторами формирования химического состава вод. Поступление аллохтонного ОВ будет способствовать накоплению в воде редкоземельных и рудных элементов.

Экспериментальное фракционирование и термодинамическое моделирование форм нахождения химических элементов позволило выявить ряд металлов, в накоплении которых ОВ играет наибольшую роль. Оба метода продемонстрировали в общих чертах высокое сродство к ОВ U и Th, а также Cu и Ni в околонеutralных ультрапресных водах с высоким содержанием органического углерода.

Слабосвязанные с функциональными группами природного ОВ металлы, с преобладанием электростатических связей (фаза Donnan) и более высокой долей неспецифичных сорбционных центров (карбоксильные группы), куда входит и рудная группа элементов, наиболее подвержены трансформации при смене геохимических условий. При смещении водородного показателя в кислую сторону растет роль неорганических коллоидов в переносе Mg, Fe, Ca, Cu и Cd. Показана высокая устойчивость связей с природными органическими лигандами для Ni, Co, Be и Tl.

Экспериментальные работы по предложенному протоколу исследований в дополнение к термодинамическим расчетам форм нахождения позволили существенно расширить понимание миграции широкого спектра элементов, что крайне важно для корректной долгосрочной оценки последствий на

окружающую среду при разработке рудных полезных ископаемых.

Авторы выражают благодарность Громяк И. Н., Догадкину Д. Н., Долгоносову А. А., Колотыгиной В. Н. за аналитические определения химического состава природных вод, Бугаеву И. А. за участие в полевых работах 2023 года, а также рецензентам и научному редактору О. Е. Лепокуровой за ценные замечания.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда Проект № 22–77–10011. Аналитические работы частично проводились на оборудовании, приобретенном при финансировании Программы развития МГУ имени М. В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воробей С. С., Конышев А. А., Сидкина Е. С. (2023) Минеральный состав пород с рудной минерализацией из отвалов «Люпикко-1», «Бекк» и «Гербертц-1» (Питкярантского рудного района). *Современные проблемы геохимии – 2023: Материалы конференции молодых ученых, 11–16 сентября 2023 г.* Иркутск: Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 33–35.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Северо-Карско-Баренцевоморская. Лист R-(35), 36 – Мурманск. Объяснительная записка (2007). – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 281 с.
- Дину М. И. (2018) Геохимические особенности распределения элементов по формам существования в озерах Европейской территории России и Западной Сибири. *Геохимия*. (10), 988–997.
- Dinu M. I. (2018) Geochemical Specifics of the Distribution of Elements between Their Forms in Lakes in the European Part of Russia and Western Siberia. *Geochem. Int.* **56** (10), 1036–1045.
- Дину М. И., Шкинев В. М. (2020) Комплексообразование ионов металлов с органическими веществами гумусовой природы: методы исследования и структурные особенности лигандов, распределение элементов по формам. *Геохимия*. **65** (2), 165–177.
- Dinu M. I., Shkinev V. M. (2020) Complexation of Metal Ions with Organic Substances of Humus Nature: Methods of Study and Structural Features of Ligands, and Distribution of Elements between Species. *Geochem. Int.* **58** (2), 200–211.
- Дину М. И., Баранов Д. Ю. (2022) Роль органических веществ гумусовой природы в формировании равновесных форм элементов в водах озер Кольского полуострова: экспериментальные исследования и расчетные результаты. *Геохимия* **67** (1), 57–68.
- Dinu M. I., Baranov D. Y. (2022) Role of Humic Organic Compounds in Controlling Equilibrium Speciation of Elements in Lakes in the Kola Peninsula: Experimental and Computation Results. *Geochem. Int.* **60** (1), 67–77.
- Духовский А. А., Артамонова Н. А., Иванова Э. И., Никифоров И. О. (1994) Объемная модель Салминского массива гранитов рапакиви и закономерности размещения оруденения. *Отечественная геология*. (4), 24–32.
- Конышев А. А., Сидкина Е. С., Солдатова Е. А., Черкасова Е. В., Бугаев И. А., Торопов А. С., Догадкин Д. Н., Громяк И. Н., Николаева И. Ю. (2021) Химический состав и формы нахождения металлов в водах района шахты «Люпикко-1» (Питкярантский рудный район, Карелия). *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геоэкология*. (6), 55–67.
- Колпакова М. Н., Гаськова О. Л., Наймушина О. С., Кривоногов С. К. (2018) Озеро Эбейты, Россия: Химико-органический и минеральный состав воды и донных отложений. *Известия ТПУ*. **329** (1), 111–123.
- Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швеи В. М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с.
- Ларин А. М. (2011) Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб: Наука, 402 с.
- Лепокурова О. Е., Иванова И. С., Трифонов Н. С., Колубаева Ю. В., Соколов Д. А. (2022) Растворенные формы миграции гумусовых кислот в поверхностных водных объектах Ямало-Ненецкого автономного округа. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. (5), 56–69.
- Липатникова О. А., Гричук Д. В. (2011) Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища. *Вестник Московского Университета Серия 4. Геология*. (2), 51–59.
- Мальковский В. И., Пэк А. А. (2009) Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами. *Геология рудных месторождений*. (2), 91–106.
- Моисеенко Т. И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия* (10), 841–862.
- Moiseenko T. I. (2017) Evolution of biogeochemical cycles under anthropogenic loads: Limits impacts. *Geochem. Int.* **55** (10), 841–860.
- Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А., Дину М. И. (2021) Распределение форм металлов и оценка их биодоступности в водах суши арктического региона (предложения к нормативам качества вод). *Геохимия*. **66** (7), 630–645.
- Moiseenko T. I., Gashkina T. I., Dinu M. I. (2021) Distribution of Metal Species and the Assessment Their Bioavailability in the Surface Waters of the Arctic: Proposals for the Water Quality Standards. *Geochem. Int.* **59** (7), 683–698.
- Селезнев А. А., Торопов А. С., Окунева Т. Г., Киселева Д. В., Ярмошенко И. В., Рянская А. Д. (2023) Миграция естественных радионуклидов в системе «гидрокриогенные компоненты – вода – поровые воды донных осадков» в городских водоемах. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. (5), 189–204.
- Торопов А. С., Солдатова Е. А., Рихванов Л. П. (2020) Формы миграции радионуклидов (U и Th)

- в природных водах в различных геохимических условиях на основе расчетных и экспериментальных данных. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* (12), 7–21.
- Торопов А. С., Есильканов Г. М. (2022) Современные инструменты выявления геохимических зависимостей миграции радионуклидов в природных водах. *Геохимия* **67** (3), 238–252.
- Toropov A. S., Yessilkanov G. M. (2022) Advanced Instruments for Identifying Geochemical Dependences of Radionuclide Migration in Natural Waters. *Geochem. Int.* **60** (3), 266–278.
- Шипцов В. В., Гольденберг М. Л., Луукконен Э., Марин М. (2014) Дорога горных промыслов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 362 с.
- Ясныгина Т. А., Рассказов С. В. (2008) Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах Окинской зоны Восточного Саяна. *Геохимия.* (8), 877–880.
- Yasnygina T. A., Rasskazov S. V. (2008) Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: evidence from the Paleozoic granitoids of the Oka Zone, Eastern Sayan. *Geochem. Int.* **46** (3), 266–278.
- Aleshina A., Rusakova M. A., Drozdova O. Y., Pokrovsky O. S., Lapitskiy S. A. (2024) Dissolved Iron and Organic Matter in Boreal Rivers across a South–North Transect. *Environments.* **11** (65), 1–13.
- Alvarez-Puebla R. A., Garrido J. J. (2005) Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states. *Chemosphere* **59** (5), 659–667.
- Amelin Yu. V., Larin A. M., Tucker R. D. (1997) Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granitanorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127** (4), 353–368.
- Aykol A., Budakoglu M., Kumral M., Gultekin A. H., Turhan M., Esenli V., Yavuz F., Orgun Y. (2003) Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb–Zn sulfide Mine, NW Anatolia, Turkey. *Environ. Geol.* **45**, 198–208.
- Bruun S., Agren G. I., Christensen B. T., Jensen L. S. (2010) Measuring and modeling continuous quality distributions of soil organic matter. *Biogeosciences.* **7**, 27–41.
- Cai Y-H., Gopalakrishnan A., Dong Q., Schäfer A. I. (2024) Removal of strontium by nanofiltration: Role of complexation and speciation of strontium with organic matter. *Water Research.* **253**, 121241.
- Elliott E. T., Paustian K., Frey S. D. (1996). Modeling the Measurable or Measuring the Modelable: A Hierarchical Approach to Isolating Meaningful Soil Organic Matter Fractionations. In *Evaluation of Soil Organic Matter Models.* (Eds. Powlson, D.S., Smith, P., Smith, J.U.) NATO ASI Series, vol 38. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Fan T., Yao X., Ren H., Liu L., Deng H., Shao K. (2022) Regional-scale investigation of the molecular weight distribution and metal-binding behavior of dissolved organic matter from a shallow macrophytic lake using multispectral techniques. *J. Hazard. Mater.* **439**, 129532.
- Gogoi A., Chaminda G. G. T., An A. K. J., Snow D. D., Li Y., Kumar M. (2016) Influence of ligands on metal speciation, transport and toxicity in a tropical river during wet (monsoon) period. *Chemosphere.* **163**, 322–333.
- Guggenberger G., Glaser B., Zech W. (1994) Heavy metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic carbon fractions in a Spodosol A and B horizon. *Water Air Soil Pollut.* **72**, 111–127.
- Jo Y., Lee J.-Y., Yun J.-I. (2018) Adsorption of uranyl tricarbonate and calcium uranyl carbonate onto γ -alumina. *Appl. Geochem.* **94**, 28–34.
- Irina S. M., Drozdova O. Y., Lapitskiy S. A., Alekhin Yu. V., Demin V., Zavgorodnyaya Yu. A., Shirokova L. S., Viers J., Pokrovsky O. S. (2014) Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed. *Org. Geochem.* **66**, 14–24.
- Irber W. (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **63**(3/4), 489–508.
- Kawabe I. (1992) Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochem. J.* **26**, 309–335
- Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M., Kazue M. (1999) REE partitioning between Fe–Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions, convex tetrad-effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides and. *Geochem. J.* **33**, 309–335.
- Kawabe I. (1999) Thermochemical parameters for solution of lanthanide (III) ethylsulphate and trichloride hydrate series: tetrad effects and hydration change in aqua Ln³⁺ ion series. *Geochem. J.* **33**, 249–265.
- Koopal L., Tan W., Avena M. (2020) Equilibrium mono- and multicomponent adsorption models: From homogeneous ideal to heterogeneous non-ideal binding. *Adv. Colloid Interface Sci.* **280**, 102138.
- Koopal L. K., Saito T., Pinheiro J. P., Van Riemsdijk W. H. (2005) Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **265** (1–3), 40–54.
- Kinniburgh D. G., Milne C. J., Benedetti M. F., Pinheiro J. P., Filius J., Koopal L. K., Van Riemsdijk W. H. (1996) Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA–Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.* **30** (5), 1687–1698.
- Lan T., Wu P., Liu Z., Stroet M., Liao J., Chai Zh., Mark A. E., Liu N., Wang D. (2022) Understanding the Effect of pH on the Solubility and Aggregation Extent of Humic Acid in Solution by Combining Simulation and the Experiment. *Environ. Sci. Technol.* **56** (2), 917–927.
- Liao P., Li W., J. Yi, Wu J., Y. Songhu, Fortner J. D., Giammar D. E. (2017) Formation, Aggregation, and Deposition Dynamics of NOM–Iron Colloids at

- Anoxic–Oxic Interfaces. *Environ. Sci. Technol.* **51** (21), 12235–12245.
- Masuda A., Ikeuchi Y. (1979) Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **13**, 19–22.
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B., Nordstrom D. K. (2005). Groundwater geochemistry: A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems. Springer, 200 p.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Milne C.J., Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H., Tipping E. (2003) Generic NICA–Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **37** (5), 958–971.
- Neymark L. A., Amelin Yu.V., Larin A. M. (1994) Pb–Nd–Sr isotopic and geochemical constraints on the origin of the 1.54–1.56 Ga Salmi rapakivi granite-anorthosite batholith (Karelia, Russia). *Mineral. Petrol.* **50**, 173–193.
- Sidkina E. S., Soldatova E. A., Cherkasova E. V., Konyshv A. A., Toropov A. S., Vorobey S. S., Mironenko M. V. (2024) Predicting potential pollutant release from waste rock at the abandoned Beck mine (Karelia, Russia) by equilibrium kinetic modeling. *Bull. Geol. Soc. Finl.* (in press)
- Sracek O. (2015) Formation of secondary hematite and its role in attenuation of contaminants at mine tailings: review and comparison of sites in Zambia and Namibia. *Front Environ Sci.* **2**, 64.
- Tang J., Johannesson K. H. (2003) Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67** (13), 2321–2339.
- Trüstedt O. (1907) Die Erzlagertstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. *Bull. La Comm. Géologique Finl.* **19**, 333. (In German)
- Vega F. A., Weng L. (2013) Speciation of heavy metals in River Rhine. *Water Research.* **47**(1), 363–372.
- Wang P., Zehang S., Hu Yu., Cheng H. (2019) Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Sci. Total Environ.* **695**, 133893.
- Wiercik P., Garbowski T., Chrobot P. (2024) The Study of Humic Substances' Impact on Anion Exchangers. *Materials*, **17** (6), 1237.
- Xiong J., Koopal L.K, Tan W. F., Fang L. C., Wang M. X., Zhao W., Liu F., Zhang J., Weng L. P. (2013) Lead Binding to Soil Fulvic and Humic Acids: NICA–Donnan Modeling and XAFS Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **47**(20), 11634–11642.
- Yang K., Zhang Y., Dong Y., Li D., Li W. (2021) Metal binding by dissolved organic matter in hypersaline water: A size fractionation study using different isolation methods. *Limnologica.* **87**, 125849.
- Yurkevich N., Olenchenko V., Kartoziia A., Korneeva T., Bortnikova S., Saeva O., Tulisova K., Abrosimova N. (2023) Hydrochemical Anomalies in the Vicinity of the Abandoned Molybdenum Ores Processing Tailings in a Permafrost Region (Shahtama, Transbaikal Region). *Water.* **15**, 1476.
- Zhang F., Li X., Duan L., Zhang H., Gu W., Yang X., Li J., He S., Yu J., Ren M. (2021) Effect of different DOM components on arsenate complexation in natural water. *Environ. Pollut.* **270**, 116221.

SPECIATION OF CHEMICAL ELEMENTS IN WATERS OF THE HISTORICAL HERBERZ MINE (KARELIA, RUSSIA): THERMODYNAMIC CALCULATIONS AND FRACTIONATION

E. S. Sidkina^a, A. S. Toropov^{a, b}, A. A. Konyshev^{a, c}

^a*Institute of Geology of the Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991 Russia*

^c*Institute of Geology, Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Pushkinskaya str., 11, Petrozavodsk, 185910 Russia*

**e-mail: SidkinaES@yandex.ru*

***e-mail: torop990@gmail.com*

****e-mail: icelopa@gmail.com*

Received June 03, 2024

Revised July 10, 2024

Accepted July 26, 2024

A combined approach, including thermodynamic calculations and experimental fractionation, was applied to investigation of the speciation of chemical elements in water with a focus on the influence of dissolved organic matter. The flooded historic Herberz mine (Pitkyaranta district, Karelia) was chosen as the study object. The selected object is suitable for solving the task because natural waters are characterized by a high degree of humification in combination with unique regional metallogeny of rocks. The eastern shaft of the Herberz mine was sampled to a depth of 20 m, making it possible to track geochemical alterations associated with changing redox conditions. One of the main geochemical features is the high content of trace elements, primarily ore elements, in relation to the low value of salinity. All studied samples of natural waters from the Herberz mine were characterized by elevated concentrations of Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As and W. Experimental fractionation and thermodynamic calculation of the speciation of chemical elements made it possible to identify a number of metals in the accumulation of which OM plays the greatest role. In general, both methods demonstrated high affinity for U and Th, as well as Cu, Ni, and Y. Cadmium and Fe, weakly bound to the functional groups of natural organic matter, with a predominance of electrostatic bonds and a higher proportion of carboxyl bonds, are most prone to transformation when geochemical conditions change.

Keywords: heavy metals, organic matter, NICA-Donnan model, experimental data, abandoned mine, fulvic acids, humic acids