

© Д. члены З. И. СЛУКОВСКИЙ\*, В. А. ДАУВАЛЬТЕР\*\*

**МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ТЕХНОГЕННЫХ ЧАСТИЦ  
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗ. НЮДЪЯВР, МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ**

\* *Институт геологии Карельского научного центра РАН,  
185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11;  
e-mail: slukovskii\_z@igkrc.ru*

\*\* *Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,  
184209, Апатиты, Академгородок, 14 а;  
e-mail: vladimir@inep.ksc.ru*

В статье приведены первые данные анализа техногенных минеральных частиц, обогащенных Ni, Cu, Fe, S, из донных отложений оз. Нюдъявр, испытывающего прямую антропогенную нагрузку вследствие деятельности медно-никелевого комбината в районе г. Мончегорска Мурманской области. Генезис частиц связан с различными процессами общего цикла переработки руды, такими как дробление, обжиг и плавление. Размеры обнаруженных образований варьируют от 10 до 80 мкм, что сопоставимо с размерами аналогичных частиц, которые были ранее обнаружены в снеговом покрове вокруг предприятия и г. Мончегорска зимой 1995—1996 гг. Установлено, что количество и химический состав частиц меняется в зависимости от глубины слоя донных отложений исследованного озера, что коррелирует с динамикой роста концентраций Ni, Cu и Fe и других элементов в колонке исследованных отложений.

*Ключевые слова:* донные отложения озер, Cu, Ni, техногенные частицы, Мурманская область.

**Z. I. SLUKOVSKII\*, V. A. DAUVALTER\*\* MORPHOLOGY AND COMPOSITION  
OF TECHNOGENIC PARTICLES IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE LAKE NUDYAVR,  
MURMANSK REGION**

\* *Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia*

\*\* *Institute of the North Industrial Ecology Problems, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia*

For the first time there are displayed data on technogenic particles enriched in Ni, Cu, Fe, and S polluting bottom sediments of the Lake Nudjavr in the Murmansk Region. This lake become polluted due to Monchegorsk Cu-Ni smelter plant emissions, beginning since the plant started operations in 1938. The surface layers of the Lake Nudjavr bottom sediments contain high concentrations of heavy metals — Ni, Cu, Fe, Co, Pb, Zn, and Sr. The origin of studied particles is directly associated with different stages of technology in processing nickel-copper ore (crushing, flotation, roasting and smelting). Size of particles in bottom sediments varies from 10 to 80 μm. Previously, similar particles were detected in winter 1995—1996 in snow cover around the Monchegorsk smelter plant. In the present study it was determined that quantity and chemical composition of particles depend on depth of layer in bottom sediments. The most polluted with heavy metals layers contain techogenic particles of bigger size than the least polluted layers.

*Key word:* lacustrine bottom sediments, Cu, Ni, technogenic particles, Murmansk Region.

**ВВЕДЕНИЕ**

Тяжелые металлы (ТМ) — опасные загрязнители окружающей среды. Широкое распространение ТМ и их аккумуляция в различных компонентах природы (почвах, донных отложениях (ДО), живых организмах) тесно связана с развитием промышленности, ростом городских территорий и другими факторами антропогенного преобразования окружающей среды. В зависимости от интенсивности и длительности антропогенной нагрузки территории загряз-

ненные ТМ могут быть отнесены к зонам экологического риска, кризиса или бедствия. Примеры таких территорий можно найти в Северо-Западном регионе Российской Федерации (Моисеенко и др., 1997; Dauvalter, Rognerud, 2001; Kozlov, Zvereva, 2007; Даувальтер и др., 2008, 2009, 2010, 2015; и др.).

Мурманская область — это промышленно развитый регион России, на территории которого находятся крупные предприятия, деятельность которых связана с разработкой месторождений медно-никелевых сульфидных руд и их дальнейшей переработкой. Одно из таких предприятий находится вблизи г. Мончегорска. Здесь располагается мощная производственная площадка — Кольской ГМК, на которой перерабатывают медно-никелевый фаянштейн, поступающий из городов Никеля и Заполярного, а также привозной фаянштейн филиала ОАО «ГМК „Норильский никель“» (Мончегорск., 2017). В то же время, указанные предприятия являются основными загрязнителями окружающей среды, формируя специфические геохимические аномалии некоторых химических элементов (например, Ni, Cu, S) в поверхностных водах, почвах, ДО водных объектов (Кашулин и др., 2005; Даувальтер, Кашулин, 2015). Отмечается, что в некоторых водоемах, расположенных в непосредственной близости от источников выбросов ТМ, содержание Ni и Cu в верхних слоях ДО может достигать уровня макроэлементов (Даувальтер, Кашулин, 2011).

Примером такого водоема является оз. Нюдъявр, которое вследствие длительной антропогенной нагрузки превратилось в техногенно-модифицированный объект, утративший свои природные свойства. Установлено, что загрязнение озера происходит как вследствие прямого поступления сточных и рудничных вод, так и в результате миграции загрязняющих веществ с территории водосбора и ремобилизации из осадков. Основное накопление Ni и Cu в ДО оз. Нюдъявр приходится на верхние 12 см. При этом наибольшие концентрации этих ТМ приходится на среднюю часть указанной толщи озерных осадков — глубину ДО от 3 до 6 см для Cu и от 3 до 8 см — для Ni. Известно, что в избыточных количествах оба указанных химических элемента весьма токсичны для живых организмов, в том числе для гидробионтов (Amundsen et al., 2011).

При проведении эколого-геохимических исследований ДО водных объектов, расположенных в пределах антропогенно нарушенных районов, особое внимание следует уделять анализу форм нахождения загрязнителей в современных осадках (Tessier et al., 1979; Biologically., 1988; Campbell, Tessier, 1989; Моисеенко и др., 1997; Даувальтер, 2000). Одним из путей решения этой проблемы может быть анализ минералогических фаз, с которыми может быть связано поведение поллютантов, и совмещение этого анализа с изучением химического состава ДО (Gregurek et al., 1998, 1999; Lanteigne et al., 2012).

Цель данной работы — оценить морфологию и состав частиц техногенного происхождения в поверхностном слое донных отложений оз. Нюдъявр и сопоставить их с данными о химическом составе исследуемых озерных осадков.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Озеро Нюдъявр является крупным внутренним водоемом исследуемого района с площадью водосбора около 80 км<sup>2</sup>. Озеро занимает впадину с заболоченными берегами к северу от окружающих его сопков Монче-тундры (рис. 1). Дамбой озеро разделено на северную и южную части. Уровень южной части

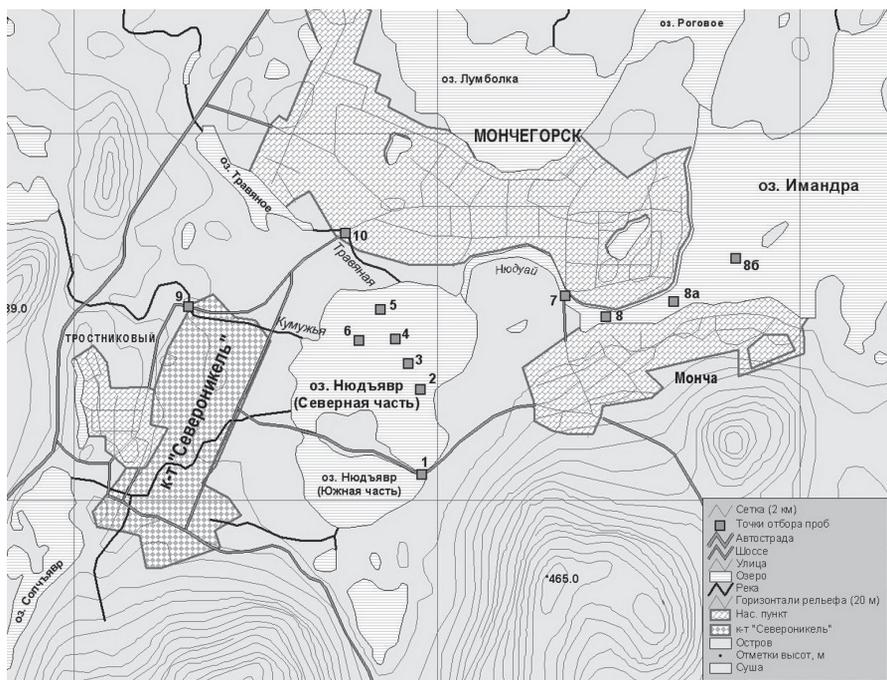


Рис. 1. Схема точек отбора проб в районе оз. Нюдъявр: 1 — сток с Южной части оз. Нюдъявр; 2—6 — оз. Нюдъявр; 7 — р. Нюдауй (сток с оз. Нюдъявр в оз. Имандра); 8 — 8а—8б — оз. Имандра; 9 — р. Кумужья; 10 — р. Травяная.

Fig. 1. Scheme of sampling places in the Lake Nudjavr area.

озера выше и вода по трубам поступает в северную часть. Площадь водной поверхности северной части составляет 2.91 км<sup>2</sup>, южной части — 1.06 км<sup>2</sup>. В настоящее время озеро отличается небольшими глубинами, преобладающими являются глубины 1.5—1.7 м, наибольшая (2.0 м) расположена в центральной части озера и в районе стока с дамбы. Длина северной части озера около 2.3 км, ширина — около 1.8 км. В результате выброса большого количества сернистого газа и ТМ в атмосферу в окрестностях озера образовались обширные зоны деградации почвенно-растительного покрова, от угнетения лишайников до полного разрушения почв и образования техногенных пустошей (Kozlov, Zvereva, 2007).

Пробы ДО отбирались отборником колонок открытого гравитационного типа (внутренний диаметр 44 мм) с автоматически закрывающейся диафрагмой. Отборник изготовлен из плексигласа и позволяет транспортировать колонки в лабораторию ненарушенными для дальнейшего использования (Skogheim, 1979). Колонки ДО были разделены на слои по 1 см, помещены в полиэтиленовые контейнеры и отправлены в лабораторию, где они хранились до анализа при температуре 4°C. Первичная обработка проб ДО (высушивание, определение влажности, прокаливание и определение потерь при прокаливании) и определение содержания химических элементов (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Cr, Fe, Sr) проводились в Центре коллективного пользования физико-химических методов анализа ИППЭС Кольского НЦ РАН. Содержание химических элементов в пробах ДО определялось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Контроль точности определения содержания хи-

мических элементов проводился анализом стандартного образца L6M (проба ДО, Центр окружающей среды Финляндия (SYKE) 06/2008), а также участием в сравнительных испытаниях в рамках международной интеркалибрации (Intercomparison., 2016). Подробно методика определения содержания химических элементов описана ранее (Даувальтер, 2012).

Формы и состав минеральных частиц в ДО изучался при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA II LSH, работающего при 20 кВ, с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 на базе аналитического центра Института геологии Карельского научного центра РАН (г. Петрозаводск). Важным методическим моментом при изучении образцов проб стало увеличение времени набора спектра в точках анализа до 120—200 с (вместо «стандартных» 60—90 с), что определило относительно положительный результат проведенных исследований (Слуковский, Даувальтер, 2017). Были исследованы пробы ДО с четырех различных глубин: 0—1, 5—6, 6—7 и 11—12 см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Химический состав донных отложений

Содержание органического вещества в ДО оз. Нюдъявр колеблется от 16.6 до 40.3 % (медиана — 23 %), имея небольшой тренд к увеличению в верхних слоях осадков по сравнению с нижними слоями (рис. 2). Кроме того, отмечается повышенный уровень всех проанализированных химических элементов в верхних слоях по отношению к нижним слоям ДО. Значительный рост концентраций всех элементов, кроме Sr, установлен, начиная с диапазона глубин от 10 до 12 см.

Резкий рост содержания Sr в исследованных ДО отмечается, начиная с глубины 5.5 см (слой 5—6 см). Общий ряд медианных концентраций изученных элементов в слое от 0 до 12 см выглядит следующим образом (по убыванию концентраций): Ni >> Fe > Cu >> Co > Cr > Zn > Sr > Pb > Cd. Видно, что содержание первых трех элементов (Ni, Fe, Cu) резко отличается от концентраций остальных исследованных элементов. Следует также отметить, что медианные концентрации Ni и Cu в слоях от 0 до 12 см имеют наибольшие превышения над содержанием их в самом нижнем слое (22—23 см). Для Ni установлено превышение в 189 раз, для Cu — в 154 раза.

Парный корреляционный анализ выявил тесную (от 0.59 до 0.94) положительную и отрицательную связь концентраций Pb, Cu, Co, Zn, Cd и в меньшей степени Ni, Cr и Sr между собой (рис. 3). Наибольшие коэффициенты (>0.9) установлены в парах Pb с Cu, Co и Zn. Интересно, что Cr имеет значимую отрицательную корреляцию со всеми изученными элементами.

### Описание исследованных минеральных частиц

**Слой донных отложений 0—1 см.** Содержание Fe в этом слое 2.56 %, Cu — 1.02 %, Ni — 4.78 %, Cr — 183 мг/кг (рис. 2). Исследовано 5 минеральных частиц преимущественно округлой формы. Размер их варьирует от 10 до 28 мкм. В состав изученных минеральных образований преимущественно входят Fe, Ni, Cu, S, Cr, Co, Si и O. В трех частицах (рис. 4) установлено

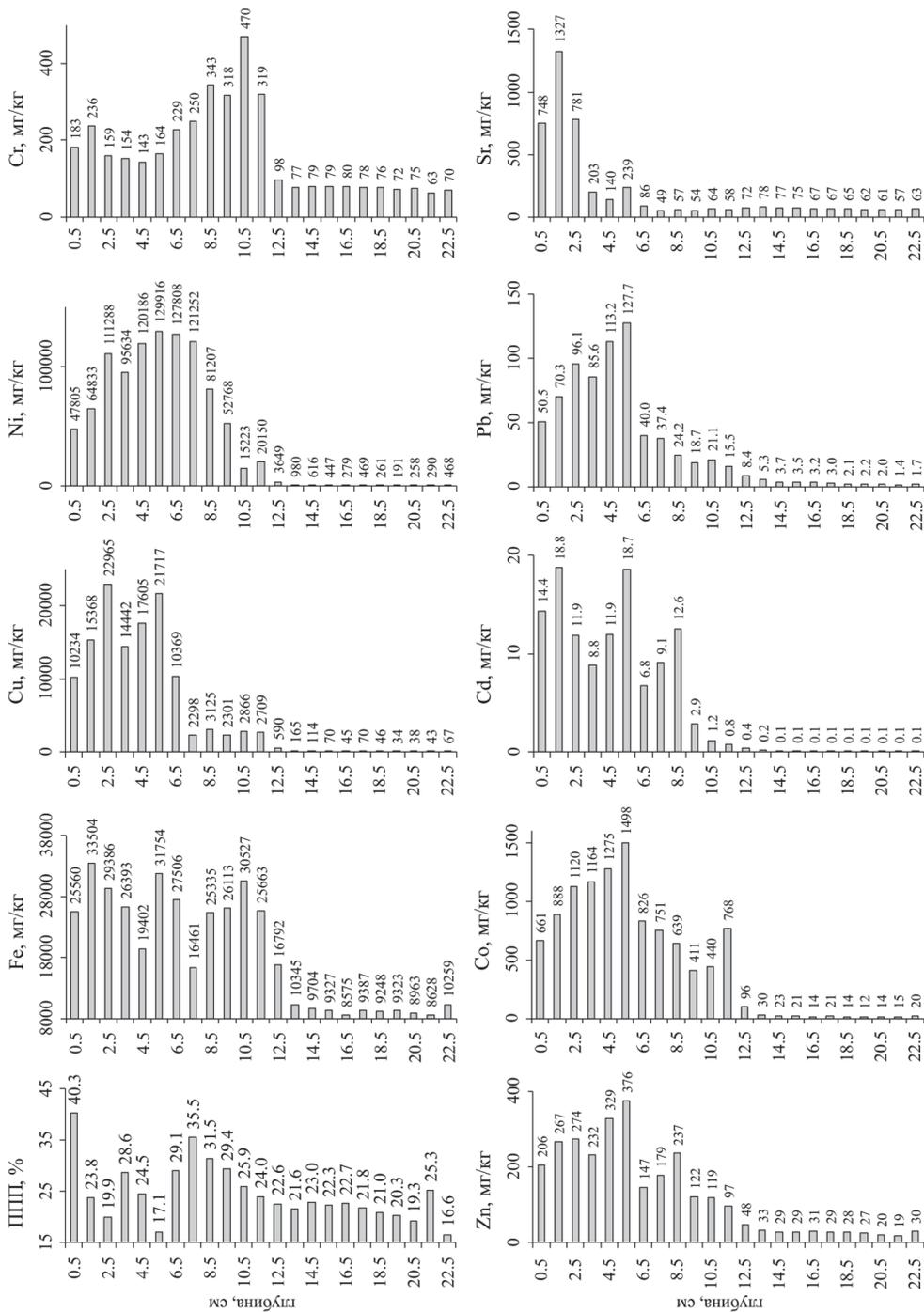


Рис. 2. Вертикальное распределение содержания органического вещества (ППП) и химических элементов в колонке ДО оз. Нудьявр.  
 Fig. 2. Vertical distribution of content of organic matter and chemical elements in bottom sediments column of the Lake Nudjavr.

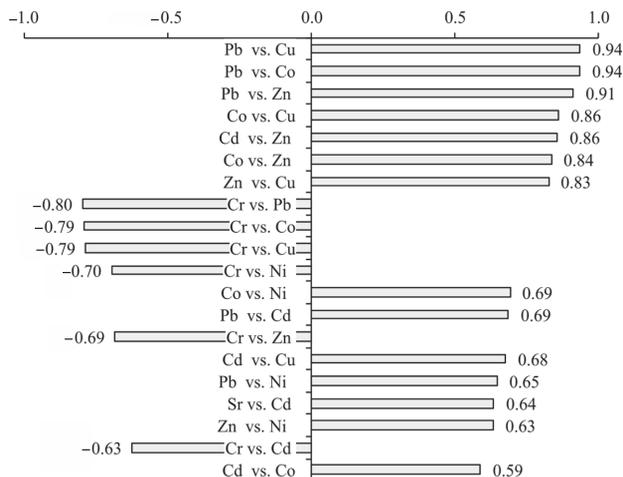


Рис. 3. Величины значимых коэффициентов корреляции Пирсона ( $r_{\text{крит.}} = 0.58$  при  $p < 0.05$ ) между различными элементами в колонке ДО оз. Нюдъявр (слой 0—12 см).

Fig. 3. The significant Pearson correlation coefficients ( $r = 0.58$  for  $p < 0.05$ ) between different elements in bottom sediments column of the Lake Nudjavr.

содержание Ni от 55 до 94 % и содержание Cu от 4.0 до 9.5 %. Эти минеральные образования близки не только по химическому составу и форме, но и по морфологии, так как состоят из двух частей — внутренней (большой по размеру) и внешней. Наиболее крупная из этих частиц представлена на рис. 4, а. Внешний «ободок» этого минерального зерна составляет от 5 до 15 % от размера внутренней части частицы. Внутренняя часть полностью состоит из Ni и Cu, во внешней части отмечено присутствие Fe, Cr и Co и отсутствие Cu. В другом зерне (рис. 4, в) химический состав внутренней и внешней частей практически не различается. В частице, представленной на рис. 4, б, внутренняя часть зерна разделена на кластеры неправильной формы, вещество между которыми идентично внешней оболочке минерального образования. И хотя внутренняя и внешняя части этой частицы имеют схожий набор элементов, во внутренней части по сравнению с внешней оболочкой отмечается большее содержание Ni, Fe и Co. Это минеральные частицы, имеющие техногенный генезис.

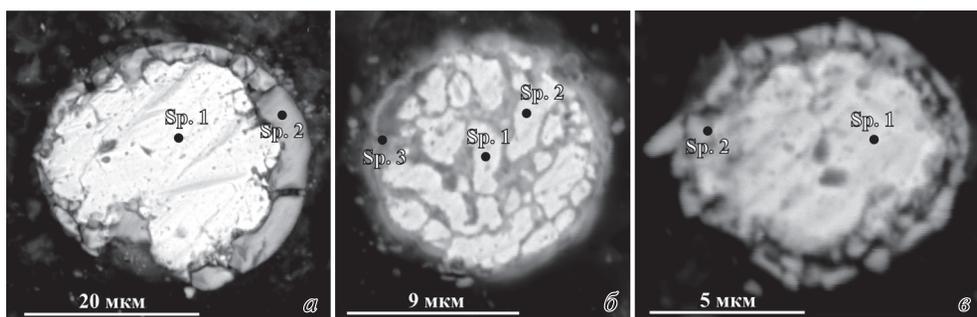


Рис. 4. Техногенные частицы в ДО оз. Нюдъявр (слой 0—1 см). Здесь и далее для рис. 5—8: содержание химических элементов в указанных точках приведено в таблице.

Fig. 4. Technogenic particles from bottom sediments of the Lake Nudjavr (layer 0—1 cm).

**Содержание химических элементов (в %) в минеральных частицах в точках,  
указанных на рис. 4—8**

**Content of elements (%) in researched technogenic particles from figures 4—8**

№ рис.	точка	Ni	Cu	Fe	S	O	Cr	Co	Si
4, а	Sp. 1	93.90	6.10	—	—	—	—	—	—
	Sp. 2	60.54	—	11.23	—	21.76	0.66	5.82	—
4, б	Sp. 1	84.36	4.65	3.77	1.17	3.61	—	2.44	—
	Sp. 2	84.00	4.01	3.53	0.56	5.83	—	2.07	—
4, в	Sp. 3	55.90	4.54	1.86	3.54	30.92	—	1.17	2.07
	Sp. 1	87.02	7.83	2.28	—	1.55	—	1.33	—
5, а	Sp. 2	83.82	9.50	1.80	—	3.90	—	0.99	—
	Sp. 1	54.61	—	3.43	36.93	5.02	—	—	—
5, б	Sp. 2	54.79	4.48	2.93	30.90	6.28	0.63	—	—
	Sp. 3	50.52	—	2.35	32.80	12.77	0.87	—	0.69
5, в	Sp. 1	2.79	—	68.04	—	28.40	0.24	—	—
	Sp. 2	1.89	1.32	70.23	0.68	25.69	—	—	—
6, а	Sp. 3	1.37	76.10	8.24	8.30	4.28	1.55	—	0.16
	Sp. 1	65.49	—	—	34.51	—	—	—	—
6, б	Sp. 1	61.80	—	4.69	—	31.46	—	2.04	—
	Sp. 2	68.55	—	5.27	—	23.74	—	2.43	—
6, в	Sp. 1	—	45.44	19.57	30.85	4.15	—	—	—
	Sp. 2	7.17	51.14	7.13	30.15	4.40	—	—	—
7, а	Sp. 1	55.52	—	0.94	42.47	—	—	1.08	—
	Sp. 2	57.42	—	0.96	40.74	—	—	0.89	—
7, б	Sp. 1	51.52	—	0.72	47.76	—	—	—	—
	Sp. 2	56.74	—	1.06	42.20	—	—	—	—
8, а	Sp. 3	49.45	—	4.15	35.42	9.73	—	—	—
	Sp. 1	48.27	—	21.60	6.31	19.69	—	4.14	—
8, б	Sp. 2	43.82	2.07	3.18	17.71	31.00	—	1.44	—
	Sp. 3	47.98	8.71	3.56	37.27	2.49	—	—	—
8, в	Sp. 1	12.12	2.07	46.58	39.22	—	—	—	—
	Sp. 2	11.49	2.40	46.35	39.75	—	—	—	—
8, б	Sp. 1	17.64	—	46.52	—	—	0.59	—	34.90

Два других минеральных образования, исследованных в этом слое ДО, представлены минералами, схожими по морфологии с пиритом двух разных стадий — сфероида и глобулы (Нерадовский и др., 2009). С другой стороны, отмечается, что содержание Fe в этих частицах достигает 62 и 71 %, а серы 0.66 и 0.72 % соответственно. Такой химический состав не может соответствовать пириту. Вероятно, это частицы лимонита, образованные по пириту, где S заместились на O. При этом установлено, что размер сфероида (13 мкм) и глобулы (10 мкм) найденного агрегата соответствуют полученным ранее размерам агрегатов пирита в ДО оз. Имандра (Нерадовский и др., 2009).

**Слой донных отложений 5—6 см.** В этом слое содержание Fe 3.18 %, Cu — 2.17 %, Ni — 13.0 %, Cr — 164 мг/кг (рис. 2). Изучено 3 минеральных образования, имеющих различную форму, размер и содержание основных элементов. Частица, представленная на рис. 5, а, имеет округлую форму и состоит из нескольких сегментов, в поперечном сечении напоминающих спираль.

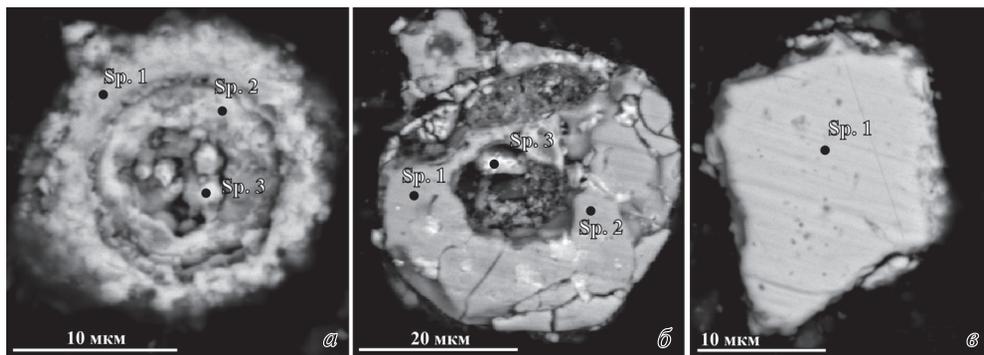


Рис. 5. Техногенные частицы в ДО оз. Нюдъявр (слой 5—6 см).

Fig. 5. Technogenic particles from bottom sediments of the Lake Nudjavr (layer 5—6 cm).

И внешняя, и внутренние части минерального агрегата имеют одинаковое содержание Ni и S. В качестве примесей присутствуют Fe, Cu, Cr, Si. Частица на рис. 5, в полностью состоит из Ni и S, но имеет угловатые очертания. В ней содержание никеля несколько больше по сравнению с минеральным образованием на рис. 5, а.

Третий минеральный агрегат (рис. 5, б) имеет самый пестрый элементный состав по сравнению с двумя другими частицами, исследованными в этом слое ДО. Частица состоит из единого сегмента в форме бублика, изрезанного трещинами, и представляет собой оксид Fe, содержание которого варьирует от 62 до 70 %. В качестве примесных элементов выступают Ni, Cu, S, Cr и Ca. Концентрация Ni колеблется от 1.9 до 4.8 %. Во внутренней части изученного минерального агрегата обнаружена микрочастица, состоящая преимущественно из Cu (76 %) и S (8.3 %). Все минеральные частицы, описанные в этом слое, имеют техногенный генезис.

**Слой донных отложений 6—7 см.** Содержание Fe в этом слое 2.75 %, Cu — 1.04 %, Ni — 12.78 %, Cr — 229 мг/кг (рис. 2). Исследовано 10 разных по форме и химическому составу минеральных образований. Изученные агрегаты имеют большие размеры (от 20 до 80 мкм) по сравнению с исследованными частицами в слоях 0—1 и 5—6 см ДО. В 7 частицах установлено содержание Ni от 29 до 69 %. В 5 минеральных агрегатах выявлено содержание Cu от 1.5 до 51.1 %.

Наибольшее содержание Ni установлено в техногенных частицах, представленных на рис. 6, а, — до 69 %. В качестве примесей присутствуют Fe (1.88—5.27 %) и Co (0.78—2.43 %). Большинство остальных техногенных минеральных образований в этом слое представлены сульфидами Ni, Fe и Cu, являющимися продуктами обжига руды. В единственном изученном сульфиде Cu (рис. 6, б), содержание этого металла колеблется от 45 до 51 %. В качестве примесей отмечено содержание Fe и Ni. При этом Ni фиксируется лишь в одной изученной точке, что говорит о химической неоднородности изучаемых техногенных частиц. В сульфидах Ni (рис. 6, в, 7) содержание Ni достигает 57 %, в качестве примесей присутствуют Fe, Cu и Co. Форма и размер этих частиц весьма разнообразны. Некоторые имеют довольно сложные формы (рис. 7), что является следствием срастания частиц техногенного происхождения. Содержание примесей в этих сложных частицах может сильно варьировать, что говорит об их неоднородности.

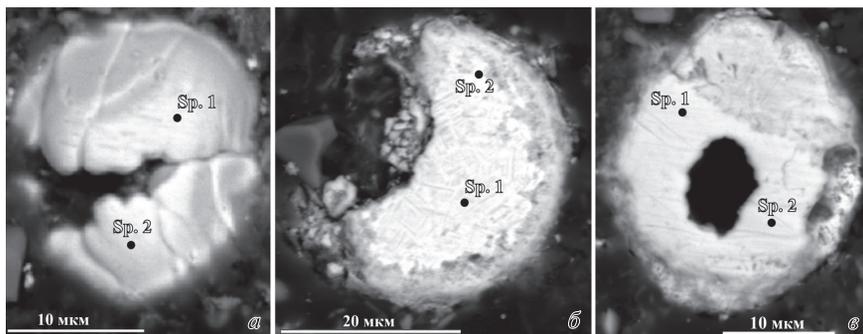


Рис. 6. Техногенные частицы в ДО оз. Нюдъявр (слой 6—7 см).

Fig. 6. Technogenic particles from bottom sediments of the Lake Nudjavr (layer 6—7 cm).

В этом же слое отложений, как и в слое 0—1 см, обнаружена частица, которая внешне похожа на сросшиеся частички фромобоидального пирита (Нерадовский и др., 2009), однако в химическом составе отсутствует S. При этом отмечается примесь Ni — до 4.2 %. Таким образом, несмотря на внешнее сходство с пиритом, это оксид железа. С другой стороны, в этом же образце найдена частица пирита, имеющая неправильные очертания и многочисленные трещины.

**Слой донных отложений 11—12 см.** В этом слое содержание Fe — 2.57 %, Cu — 0.27 %, Ni — 2.02 %, Cr — 319 мг/кг (рис. 2). Изучено 6 минеральных образований размером от 10 до 50 мкм. В химическом составе этих частиц установлено присутствие Ni, Cu, Fe, S, Cr, Si. Частиц техногенного генезиса в этом слое наименьшее количество по сравнению с вышележащими слоями ДО оз. Нюдъявр.

На рис. 8 представлены две найденные техногенные частицы в этом слое осадков. Частица сульфида Fe (рис. 8, а) содержит в качестве примесей Cu (до 2.4 %) и Ni (до 12 %). В частице на рис. 8, б, состоящей преимущественно из Fe и Si, отмечены примеси Ni, Cr и V. Остальные изученные частицы этого слоя ДО представлены природными образованиями — пиритом (рис. 9, а) и оксидами железа, образованными по пириту (рис. 9, б, в), которые встречаются по всей колонке ДО. Содержание S в обнаруженных ложных частицах пирита не достигает 2 %. При этом в минеральном образовании на рис. 6, б отмечается присутствие Ni (0.7 %).

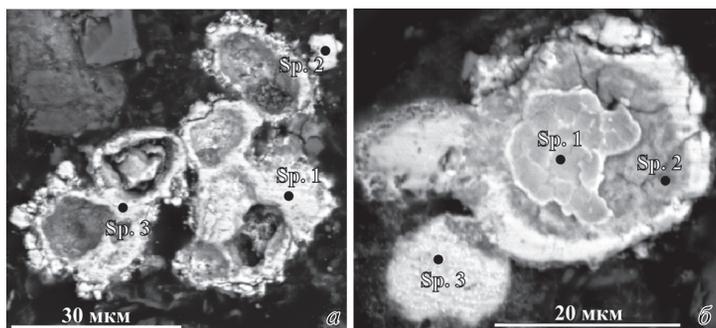


Рис. 7. Техногенные частицы в ДО оз. Нюдъявр (слой 6—7 см).

Fig. 7. Technogenic particles from bottom sediments of the Lake Nudjavr (layer 6—7 cm).

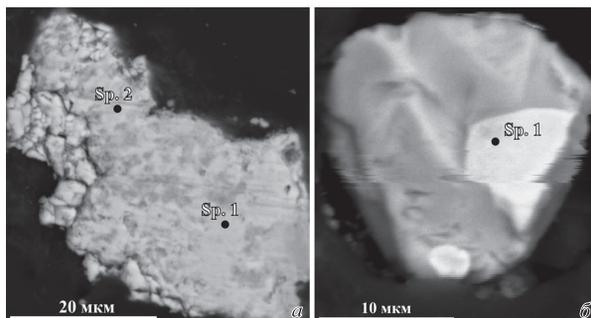


Рис. 8. Техногенные частицы в ДО оз. Нудъявр (слой 11—12 см).

Fig. 8. Technogenic particles from bottom sediments of the Lake Nudjavr (layer 11—12 cm).

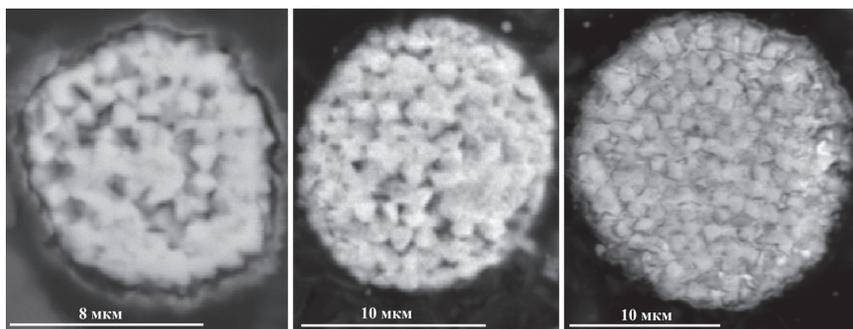


Рис. 9. Глобулы пирита с разной степенью срастания отдельных кристаллов (индивидов) в ДО оз. Нудъявр (слой 11—12 см).

Fig. 9. Globules of pyrite with different compaction level of individual crystals from bottom sediments of the Lake Nudjavr (layer 11—12 cm)

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что ДО озер — это природная летопись природных и техногенных процессов в самом водоеме и на его водосборной площади (Даувальтер, 2002, 2012). Повышенный уровень концентраций Fe, Cu, Ni, Cr, Zn Co, Cd, Pb, Sr в верхних слоях (до 12 см) ДО оз. Нудъявр — иллюстрация мощного антропогенного воздействия на этот природный объект в течение долгого времени. Тесная корреляция ряда ТМ между собой — дополнительное подтверждение этого факта, учитывая, что зачастую загрязняющие вещества мигрируют и накапливаются в ДО совместно (Даувальтер и др., 2015; Dauvalter, Rognerud, 2001).

Процесс формирования химического состава ДО озер, в том числе и аккумуляция в них ТМ, в отсутствие антропогенного воздействия совершается под влиянием разнообразных физических, химических и биологических факторов: физико-географических условий региона (рельеф, климат, процессы выветривания горных пород и почв); геохимических особенностей горных пород; кислотно-щелочных условий и окислительно-восстановительной обстановки в природных водах; катионного обмена; адсорбции на тонкодисперсных минеральных и органических частицах, глинистых минералах и оксидах, и гидро-

оксидах железа и марганца; биологического поглощения; диффузии элементов в ДО и поровых водах и т. д. (Даувальтер, 2002, 2012). Многие физические, химические и биологические факторы влияют на способность ДО накапливать и концентрировать ТМ.

К физическим факторам относятся гранулометрический состав, площадь поверхности, поверхностный заряд, емкость катионного обмена. Увеличение концентраций металлов очень тесно коррелирует со снижением размеров частиц и увеличением площади поверхности, поверхностного заряда, емкости катионного обмена и повышением концентраций оксидов Fe и Mn, органического материала и глинистых минералов.

Исследование химических факторов важно для дифференциации ДО, имеющих подобные химические свойства, и для прогноза биодоступности элементов. Химические факторы вызывают фазовые ассоциации (с такими компонентами ДО, как поровая вода, сульфиды, карбонаты и органический материал), трансформацию и изменение форм металлов в ДО (адсорбция, комплексообразование, вовлечение внутрь минеральной решетки, диффузия). Следует подчеркнуть, что сорбция — это сложный физико-химический процесс, который охватывает все вышеперечисленные физические и химические факторы. Этот процесс подробно рассмотрен в монографии Е. В. Венецианова и Р. Н. Рубинштейна (1983).

К биологическим факторам относятся процессы аккумуляции элементов и веществ в результате жизнедеятельности гидробионтов; энзимы и ферменты, выделяемые гидробионтами, могут служить катализаторами или ингибиторами физико-химических реакций. Биологические факторы определяют судьбу элементов с последующим их частичным захоронением в толще ДО.

Необходимо подчеркнуть, что физические, химические и биологические факторы в природных процессах тесно взаимосвязаны. Разделение на эти три категории довольно условно, и иногда трудно обнаружить границу между ними.

Существенный вклад в формирование химического состава вод и ДО вносит антропогенный фактор, накладываясь на природные процессы (Моисеенко, Гашкина, 2010). Водные экосистемы являются наиболее уязвимыми компонентами природной среды Арктики, поскольку интегрируют все изменения окружающей среды, происходящие на территории их водосборов, и аккумулируют большую часть загрязняющих веществ, попавших на территорию водосборов (Кашулин и др., 2013). Огромные объемы переработанных горных пород, отсутствие их комплексного использования, малый процент извлекаемых ценных продуктов, устаревшие технологии обогащения, использующие большие объемы воды, громадные объемы мелкодисперсных отходов, сбрасываемые непосредственно в озера и русла рек, аэротехногенное загрязнение водосборов делают предприятия горно-перерабатывающих отраслей основными источниками загрязнения окружающей среды региона (Кашулин и др., 2018).

Согласно работам (Gregurek et al., 1998, 1999), где были исследованы минералогия и химический состав минеральных частиц в снеговом покрове района вблизи выбросов Кольской ГМК, техногенные частицы, попавшие в снег в результате аэротехногенного загрязнения района г. Мончегорска, представлены преимущественно продуктами различных металлургических процессов, таких как дробление, обжиг и плавление. Их размер варьирует от первых микрометров до 170 мкм. Техногенные частицы, найденные в ДО оз. Нюдъ-

явр, варьируют от 10 до 80 мкм, что вполне входит в указанный диапазон размера частиц в снеговом покрове зимы 1995—1996 г. По морфологии в основном выделяются частицы округлой или почти округлой формы, связанные с процессами обжига или плавления руды, угловатые частицы, чье происхождение связано с процессом дробления руды, а также частицы невыраженной формы, но имеющие округлые очертания, чей генезис связан с процессами обжига или плавления (Gregurek et al., 1998, 1999). Анализ структуры и состава шлаков металлургического производства в Мурманской области в районе г. Печенги показали, что в шлаках присутствуют сульфидные включения округлой формы (капли штейна), состоящие из Fe, Ni, Cu и S. Размер этих включений варьирует от 0.5 до 50 мкм (Нерадовский и др., 2009а). Других более достоверных сведений о составе и размерах частиц, продуцируемых техногенными источниками, на Кольском Севере обнаружить не удалось. Аналогичные частицы встречаются в верхних горизонтах почвы вблизи металлургического комбината в г. Садбери, Канада (Lanteigne et al., 2012). Согласно авторам этой работы в загрязненной в результате медно-никелевого производства почве может содержаться от 2 до 5 % сферических техногенных частиц относительно всех песчано-иловых частиц почвенного покрова.

Точного числа техногенных частиц в ДО оз. Нюдъявр относительно всех частиц озерных осадков установлено не было, однако очевидна динамика увеличения этих новообразований в процессе озерной седиментации, коррелирующая с динамикой роста концентраций Ni, Cu и Fe в колонке исследованных ДО. Наибольшее число техногенных частиц, содержащих указанные элементы, приходится на слои ДО 5—6 и 6—7 см, в которых отмечаются пики концентраций ТМ (рис. 2). Кроме того, в этих слоях ДО встречаются наиболее крупные по размеру частицы — до 75—80 мкм. Наименьшие по размеру частицы отмечаются в самом верхнем исследованном слое 0—1 см. Таким образом, наибольшее количество техногенных выбросов из труб и дробильных цехов поступало в экосистему водоема в период наиболее активной работы комбината в 70—80-е годы прошлого века.

По химическому составу и структуре техногенные частицы обычно довольно сильно отличаются от первичных минералов, слагающих основу перерабатываемой на металлургическом комбинате руды (Gregurek et al., 1998). В результате технологической обработки из первичных пирротина, пентландита, халькопирита, магнетита и других минералов получают чаще аморфные частицы, которые по своему химическому составу можно разделить на сульфиды Ni, Cu и Fe, оксиды Fe и частицы шлака, включающие в себя, помимо названных уже элементов, Si, Ca и Cr. Частицы, обогащенные Ni, S и Fe наиболее распространены и в снеговом покрове вблизи г. Мончегорска (Gregurek et al., 1998, 1999). На рис. 10 видно, что наибольшее представительство среди всех частиц имеют сульфиды Ni (область № 1), которые отмечаются во всех изученных слоях ДО оз. Нюдъявр. Область № 2 объединяет частицы металлических сплавов, состоящие полностью из Ni с небольшими примесями других элементов (S, Fe, Cu). Областями № 3 и № 4 выделены частицы сульфидов Fe и оксидов Fe соответственно, а также частицы шлака. Интересно, что в ранее проведенных исследованиях аналогичных частиц в снежном покрове также отмечалось преобладание частиц, обогащенных Ni, над частицами, обогащенными Fe (Gregurek et al., 1998). В этой же работе отмечается невысокий процент содержания техногенных частиц, обогащенных Cu, что связывается с большей растворимостью этого металла по сравнению с Ni. Аналогично си-

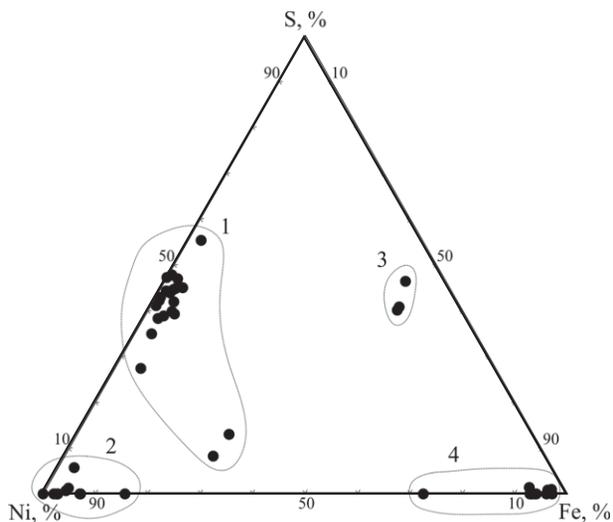


Рис. 10. Треугольная диаграмма Fe—Ni—S с точками состава техногенных частиц ДО оз. Нюдъявр. 1 — сульфиды Ni, 2 — частицы металлических сплавов, состоящие полностью из Ni с небольшими примесями других элементов, 3 — сульфиды Fe, 4 — оксиды Fe.

Fig. 10. Fe—Ni—S diagram for researched technogenic particles.

туация происходит и в ДО, где была найдена всего одна техногенная частица с содержанием Cu > 40 %.

Состав частиц из снежного покрова вокруг г. Мончегорска (Gregurek et al., 1998) совпадает с составом исследованных частиц. При этом под воздействием водной среды частицы могут изменяться. В частности это относится к частицам округлой формы, образованным в результате плавления, которые впоследствии приобретают характерный обод или кольцо (рис. 4), что связано с процессом окисления и замещения Ni и Cu на Fe, O и другие элементы.

Гипергенным изменениям могут подвергаться и природные минеральные образования, такие как пирит. Его образования в виде фрамбоидов в современных ДО озер известны на территории Мурманской области и Карелии. При этом ранее проводимые работы по изучению пирита в оз. Имандра показали, что наличие пирита может служить своеобразным индикатором техногенного воздействия на водоем, поскольку авторы обнаружили его агрегаты и глобулы только в техногенно измененных слоях ДО (Нерадовский и др., 2009б). В ДО оз. Нюдъявр пирит представлен во всех исследованных слоях. Однако диагностировать пирит позволила лишь форма его кристаллов, сростающихся во фрамбоиды. В химическом составе агрегатов содержание S не достигает 2 %, что, скорее всего, связано с образованием лимонита  $\text{FeOOH} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  по пириту. При этом необходимо отметить, что соединения железа (главным образом оксиды, гидроксиды и органические соединения) могут активно участвовать в процессах адсорбции ТМ, поступающих в геологическую среду (Violante et al., 2007; Даувальтер, 2012). Этот факт необходимо учитывать при проведении дальнейших эколого-минералогических исследований на объектах территории Мурманской области.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбранное для исследования оз. Ньюдъявр в Мурманской области является сильнозагрязненным водоемом вследствие деятельности медно-никелевого металлургического комбината. Результатом изучения верхних слоев ДО данного озера, где, начиная с глубины 12 см, отмечаются повышенные концентрации Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Cr, Fe и Sr, между которыми при этом существуют тесные корреляционные связи ( $r =$  от 0.59 до 0.94), стало обнаружение минеральных образований техногенного происхождения. Найденные частицы размером от 10 до 80 микрометров являются продуктами различных металлургических процессов, таких как дробление, обжиг и плавление. Форма и химический состав частиц сильно отличаются от первичных природных минералов, составных частей медно-никелевой руды, используемой на производстве. В зависимости от вида воздействия на рудные компоненты частицы могут быть округлыми, угловатыми и сложной формы с закругленными краями. Аналогичные техногенные образования ранее были изучены в снеговом покрове вокруг комбината и г. Мончегорска. В обоих случаях частиц с повышенным содержанием Ni значительно больше по сравнению с частицами с повышенным содержанием Cu, что связано с большей растворимостью Cu и более тесной связью этого металла с органическим веществом ДО. Отмечается несколько минеральных форм нахождения Ni и Cu в изученных минеральных агрегатах — в виде оксидов, сульфидов, частиц сплавов обоих металлов, а также частиц шлака со сложным химическим составом, включающим в себя также Fe, S, Si, V, Al и другие элементы.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-00897 «а».

## Список литературы

- Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.
- Даувальтер В. А. Оценка токсичности металлов, накопленных в донных отложениях озер // Водные ресурсы. 2000. Т. 27. № 4. С. 469—476.
- Даувальтер В. А. Факторы формирования химического состава донных отложений. Мурманск: Мурманский гос. техн. ун-т, 2002. 75 с.
- Даувальтер В. А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Мурманский гос. техн. ун-т, 2012. 242 с.
- Даувальтер В. А., Кацулин Н. А. Аккумуляция и миграция элементов в Арктических наземных и водных экосистемах в зоне влияния выбросов комбината «Печенганикель» // Труды Карельского научного центра РАН. 2018. № 3. С. 31—42.
- Даувальтер В. А., Даувальтер М. В., Салтан Н. В., Семенов Е. Н. Химический состав атмосферных выпадений в зоне влияния комбината «Североникель» // Геохимия. 2008. № 10. С. 1131—1136.
- Даувальтер В. А., Даувальтер М. В., Салтан Н. В., Семенов Е. Н. Химический состав поверхностных вод в зоне влияния комбината «Североникель» // Геохимия. 2009. № 6. С. 628—646.
- Даувальтер В. А., Даувальтер М. В., Кацулин Н. А., Сандимиров С. С. Химический состав донных отложений озер в зоне влияния атмосферных выбросов комбината «Североникель» // Геохимия. 2010. № 11. С. 1224—1229.
- Даувальтер В. А., Кацулин Н. А. Эколого-экономическая оценка необходимости извлечения донных отложений оз. Ньюдъявр Мончегорского района Мурманской области // Вестник МГТУ. 2011. Т. 14. № 4. С. 884—891.
- Даувальтер В. А., Кацулин Н. А., Денисов Д. Б. Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 9. С. 62—75.

Кацулин Н. А., Даувальтер В. А., Кацулина Т. Г., Сандимиров С. С., Раткин Н. Е., Кудрявцева Л. П., Королева И. М., Вандыш О. И., Мокротоварова О. И. Антропогенные изменения лотических экосистем Мурманской области. Часть 1: Ковдорский район. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 234 с.

Кацулин Н. А., Даувальтер В. А., Денисов Д. Б., Валькова С. А., Вандыш О. И., Терентьев П. М., Кацулин А. Н. Некоторые аспекты современного состояния пресноводных ресурсов Мурманской области // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 1. С. 98—107.

Кацулин Н. А., Скуфына Т. П., Даувальтер В. А., Котельников В. А. Устойчивое водопользование в Арктике. Новые подходы и решения // Арктика: экология и экономика. 2018. Т. 32. № 4. С. 15—29.

Моисеенко Т. И., Даувальтер В. А., Родюшкин И. В. Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). Апатиты: КНЦ РАН, 1997. 127 с.

Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 2010. 268 с.

Мончегорск / Норникель. ПАО «ГМК „Норильский никель“» [Электронный ресурс]. 2017. URL: <http://www.kolagmk.ru/monchegorsk> (дата обращения 10.06.2017).

Нерадовский Ю. Н., Даувальтер В. А., Савченко Е. Э. Генезис фрамбоидального пирита в современных осадках озер (Кольский п-ов) // ЗРМО. 2009а. № 6. С. 50—55.

Нерадовский Ю. Н., Савченко Е. Э., Гришин Н. Н., Касиков А. Г., Окорочкова Е. А. Структура и состав шлаков Печенги: исследования на сканирующем электронном микроскопе // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2009б. № 6. С. 283—285.

Слуковский З. И., Даувальтер В. А. Использование сканирующего электронного микроскопа в эколого-геохимических исследованиях донных отложений водоемов Севера России // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 166—169.

## References

Amundsen P.-A., Kashulin N. A., Terentjev P., Gjelland K. Ø., Koroleva I. M., Dauvalter V. A., Sandimirov S., Knudsen R. Heavy metal contents in whitefish (*Coregonus lavaretus*) along a pollution gradient in a subarctic watercourse. *Environ. Monit. Assess.* 2011. Vol. 182. N 1—4. P. 301—316.

*Biologically Available Metals in Sediments* / Eds P. G. C. Campbell, A. G. Lewis. Ottawa: Nat. Res. Council Canada, 1988. Publ. N. NRCC-27694. 298 p.

Campbell P. G. C., Tessier A. Biological availability of metals in sediments: analytical approaches. *Heavy Metals in the Environment*. Eds J.-P. Vernet. Geneva: CEP Consultant Ltd., Edinburgh. 1989. Vol. 1. P. 516—525.

Dauvalter V., Rognerud S. Heavy metals pollution in sediment of the Pasvik River drainage. *Chemosphere*. 2001. Vol. 42. N 1. P. 9—18.

Dauvalter V. A. Factors of formation of the chemical composition of sediments. Murmansk: Murmansk STU, 2002. 75 p. (in Russian).

Dauvalter V. A. Geocology of lake sediments. Murmansk: Murmansk STU, 2012. 242 p. (in Russian).

Dauvalter V. Assessment of toxicity of metals accumulated in bottom deposits of lakes. *Water Res.* 2000. Vol. 27. N 4. P. 424—431.

Dauvalter V. A., Dauvalter M. V., Saltan N. V., Semenov E. N. Chemical composition of atmospheric precipitates within the Influence zone of the Severonikel Smelter. *Geochem. Int.* 2008. Vol. 46. N 10. P. 1053—1058.

Dauvalter V. A., Dauvalter M. V., Saltan N. V., Semenov E. N. The Chemical composition of surface water in the influence zone of the Severonikel Smelter. *Geochem. Int.* 2009. Vol. 47. N 6. P. 592—610.

Dauvalter V. A., Dauvalter M. V., Kashulin N. A., Sandimirov S. S. Chemical composition of bottom sedimentary deposits in lakes in the zone impacted by atmospheric emissions from the Severonickel Plant. *Geochem. Int.* 2010. Vol. 48. N 11. P. 1148—1153.

Dauvalter V. A., Kashulin N. A. Ecological and economic assessment of the need to extract sediments of the Lake Nudjavr, Monchegorsky district of the Murmansk Region. *Vestnik MGTU*. 2011. Vol. 14. N 4. P. 884—891 (in Russian).

Dauvalter V. A., Kashulin N. A., Denisov D. B. Tendencies of changes in the content of heavy metals in bottom sediments of the lakes of the North of Fennoscandia in recent centuries. *Proc. Karelian Res. Center RAS*. 2015. N 9. P. 62—75 (in Russian).

Gregurek D., Reimann C., Stumpf E. F. Mineralogical fingerprints of industrial emissions — an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia. *Science of the Total Environment*. **1998**. Vol. 221. P. 189—200.

Gregurek D., Melcher E., Pavlov V. A., Reimann C., Stumpf E. F. Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Miner. Petrol.* **1999**. Vol. 65. P. 87—111.

*Intercomparison 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO<sub>3</sub>—N, Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn.* ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, **2016**. 72 p.

Kashulin N. A., Dauvalter V. A., Kashulina T. G., Sandimirov S. S., Ratkin N. E., Kud-Ryavtseva L. P., Koroleva I. M., Vandysh O. I., Mokrotovarova O. I. Anthropogenic changes in the lotus ecosystems of the Murmansk Region. Part 1: Kovdor district. Apatity: KSC RAS, **2005**. 234 p. (in Russian).

Kashulin N. A., Dauvalter V. A., Denisov D. B., Valkova S. A., Vandysh O. I., Terentyev P. M., Kashulin A. N. Some aspects of the current state of freshwater resources of the Murmansk Region. *Vestnik MGTU*. **2013**. Vol. 16. N 1. P. 98—107 (in Russian).

Kashulin N. A., Skufyina T. P., Dauvalter V. A., Kotelnikov V. A. Sustainable use of water in the Arctic. New approaches and solutions. *Arctic: ecology and economy*. **2018**. Vol. 32. N 4. P. 15—29 (in Russian).

Kozlov M., Zvereva E. Industrial barrens: extreme habitats created by non-ferrous metallurgy. *Rev. Envir. Sci. Biotech.* **2007**. N. 6. P. 231—259 (in Russian).

Lanteigne S., Schindler M., McDonald A. M., Skeries K., Abdu Y., Mantha N. M., Murayama M., Hawthorne F. C., Hochella M. F., jr. Mineralogy and Weathering of Smelter-Derived Spherical Particles in Soils: Implications for the Mobility of Ni and Cu in the Surficial Environment. *Water, Air, & Soil Pollution*. **2012**. Vol. 223. P. 3619—3641.

Moiseenko T. I., Dauvalter V. A., Rodyushkin I. V. Geochemical migration of elements in a sub-arctic reservoir (using the example of Lake Imandra). Apatity: KSC RAS, **1997**. 127 p. (in Russian).

Moiseenko T. I., Gashkina N. A. The formation of the chemical composition of lake waters in a changing environment. Moscow: Nauka, **2010**. 268 p. (in Russian)

Monchegorsk / Norilsk Nickel. PJSC «GMK „Norilsk Nickel“» [Electronic resource]. **2017**. URL: <http://www.kolagmk.ru/monchegorsk> (appeal date 10/06/2017). (in Russian).

Neradovskiy Yu. N., Dauvalter V. A., Savchenko E. E. Genesis of framboidal pyrite in modern lake sediments (Kola Peninsula). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2009**. N 6. P. 50—55 (in Russian).

Neradovskiy Yu. N., Savchenko E. E., Grishin N. N., Kasikov A. G., Okorochkova E. A. The structure and composition of slags of Pechanga: studies by scanning electron microscope. In: *Proc. Fersman scientific session of the State Research Institute of the KSC of RAS*. **2009**. N 6. P. 283—285 (in Russian)

Skogheim O. K. Rapport fra Arungenprosjektet. Oslo: As-NLH, **1979**. N 2. 7 p.

Slukovskii Z. I., Dauvalter V. A. Using of a scanning electron microscope in ecological and geochemical studies of bottom sediments of water bodies of the North of Russia. In: *Proceedings of the Fersman scientific session of the State Research Institute of the KSC of RAS*. **2017**. N 14. P. 166—169 (in Russian).

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **1979**. Vol. 51. N 7. P. 844—851.

Venitsianov E. V., Rubinstein R. N. Dynamics of sorption from liquid media. Moscow: Nauka, **1983**. 238 p. (in Russian)

Violante A., Krishnamurti G. S. R., Pigna M. Factors affecting the sorption desorption of trace elements in soil environments. In: *Biophysico-chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments* / Eds A. Violante, P. M. Huang, G. M. Gadd. Wiley IUPAC, Series «Biophysico-chemical Processes in Environmental Systems», **2007**. P. 169—214.

Поступила в редакцию  
20 декабря 2018 г.