

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 550.461:550.424

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ РАЙОНА ШАХТЫ “ЛЮПИККО-1” (ПИТКЯРАНТСКИЙ РУДНЫЙ РАЙОН, КАРЕЛИЯ)

© 2021 г. А. А. Коньшев^{1,*}, Е. С. Сидкина^{1,**}, Е. А. Солдатова¹, Е. В. Черкасова¹, И. А. Бугаев¹,
А. С. Торопов², Д. Н. Догадкин¹, И. Н. Громьяк¹, И. Ю. Николаева²

¹ Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, д. 19, Москва, 119991 Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: icelopa@gmail.com

**E-mail: sidkinaes@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2021 г.

После доработки 16.07.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Цель исследования природных вод района рудного поля Люпикко – изучение поведения химических элементов, в частности рудной специализации, форм их нахождения и осаждения. Предпринята попытка проследить влияние горных выработок на состояние природных водных объектов, поскольку локальный сток играет важную роль в формировании речного стока. Для этого были отобраны пробы воды из шахты “Люпикко-1” с разных глубин, закопушки в пределах шахтных отвалов, подотвального пруда и р. Ристиоя, а также две пробы отложений из закопушки и подотвального пруда. Результаты показывают повышенные содержания Fe, Zn, Ni, Co, Sr, Cd, U в водах района шахты “Люпикко-1” относительно значений геохимического фона. Пик концентраций этих металлов приходится на пробы воды, отобранные из закопушки, в то время как наиболее высокие их содержания определены в донных отложениях подотвального пруда. В речных водах концентрация металлов значительно ниже. Исследования показывают, что после активного растворения атмосферными осадками минералов отвалов в присутствии кислорода воздуха происходит сток в пруд с застойной водой, где происходит осаждение металлов в виде собственных минералов или вследствие сорбционных процессов. Можно сделать вывод, что пруд в данной системе выполняет роль приемника не только физического стока подотвальных вод, но и места протекания химических процессов самоочищения воды. Установлено, что органическое вещество гуминовой природы является доминирующим фактором накопления железа в изученных водах. Меньшая степень сродства с гумусовыми веществами отмечена для Ca, Mg, а также большинства рассмотренных микрокомпонентов.

Ключевые слова: *поверхностные воды, подотвальная вода, загрязнение, термодинамическое моделирование, шахта, фульвокислоты, гуминовые кислоты, органоминеральные комплексы, вторичное минералообразование*

DOI: 10.31857/S0869780921060035

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучаемые объекты – шахты Люпикко, расположены в Питкярантском рудном районе на северо-восточной оконечности Ладожского озера и относятся к одноименному административному району Республики Карелия (рис. 1). Толчком к открытию железорудного месторождения Люпикко послужило обнаружение халькопирита крестьянином Я. Павловым в 1856 г. Помимо упомянутого, в Питкярантском рудном районе находятся и другие скарновые и апоскарновые грейзеновые месторождения и рудопроявления с

комплексным железно-полиметаллическим-оловянным и редкометальным оруденением. Район исследований характеризуется развитой гидрографической сетью, представленной преимущественно небольшими реками и протоками, которые соединяют небольшие озера, образуя озерно-речные системы. Основную долю в поверхностном стоке составляет местный сток, формирующийся непосредственно на территории Карелии. В связи с особенностями водного режима, реки района представляют ценность для рыбного хозяйства [8, 9]. Также поверхностные воды здесь

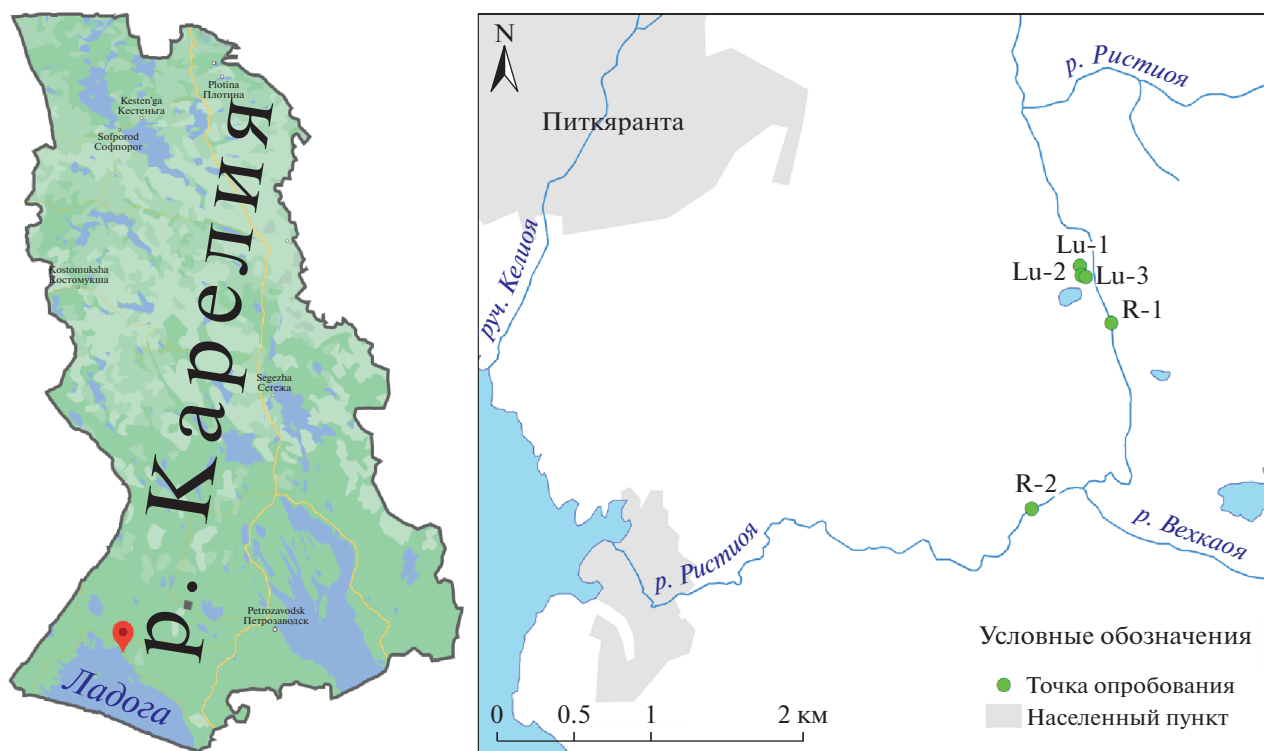


Рис. 1. Расположение района исследований и точек опробования: Lu-1 – шахта “Люпикко-1”, Lu-2 – закопушка, Lu-3 – пруд, R-1 – р. Ристиоя у отвалов, в 400 м от шахты, R-2 – р. Ристиоя в 1.8 км ниже по течению от R-1, после впадения р. Вехсаоя.

широко используются для целей питьевого водоснабжения [8]. Эти факторы определяют важность исследования поведения химических элементов в поверхностных водных объектах, в особенности форм их миграции и осаждения, а также взаимосвязи природных водных объектов с горными выработками, широко распространенными на территории района, для оценки их геоэкологического статуса и прогноза состояния гидроэкосистем.

Следует отметить, что добыча медных руд месторождения Люпикко не оправдала ожиданий, но при геологоразведочных работах было открыто месторождение магнетита. Под этот объект в 1866 г. была построена доменная печь. Однако уже с 1867 г. на предприятии стали плавить в основном руды, добытые на других объектах района, поскольку руды месторождения Люпикко оказались проблемными для плавки из-за значительного содержания сфалерита. С 1873 г. рудники заброшены по причине нецелесообразности производств [24].

В настоящее время шахты Люпикко затоплены. Породы отвалов доступны для воздействия атмосферного воздуха и осадков. Отвалы частично затоплены и выстилают дно пруда, который вероятно служил резервуаром для стока атмосферных осадков с отвалов. Для пород отвалов

установлено широкое минеральное разнообразие, в том числе три десятка собственных минералов редких элементов и благородных металлов. Породы содержат в себе широкий спектр химических элементов, которые могут поступать и накапливаться в водах при их длительном взаимодействии. С целью детального изучения химического состава и оценки форм нахождения металлов в природных водах в 2020 г. на объекте был проведен пробоотбор природных вод из шахты, пруда и протекающей по району исследования р. Ристиоя (см. рис. 1).

1.1. Геологический очерк

Рудные объекты Питкярантского района приурочены к метакарбонатным горизонтам сортавальской серии, опоясывающих гнейсогранитные купола (AR₂–PR₂). Рудообразование связывается, главным образом, с внедрением гранитов Салминского батолита в мезопротерозое [7], которые залегают под рудными объектами, как правило, на глубине до первых сотен метров [5]. На восточной оконечности рудного поля Хопунваара расположены и прямые контакты метакарбонатов сортавальской серии с гранитными породами.

Рассматриваемый в данной работе объект приурочен к рудному полю Люпикко, развитому в

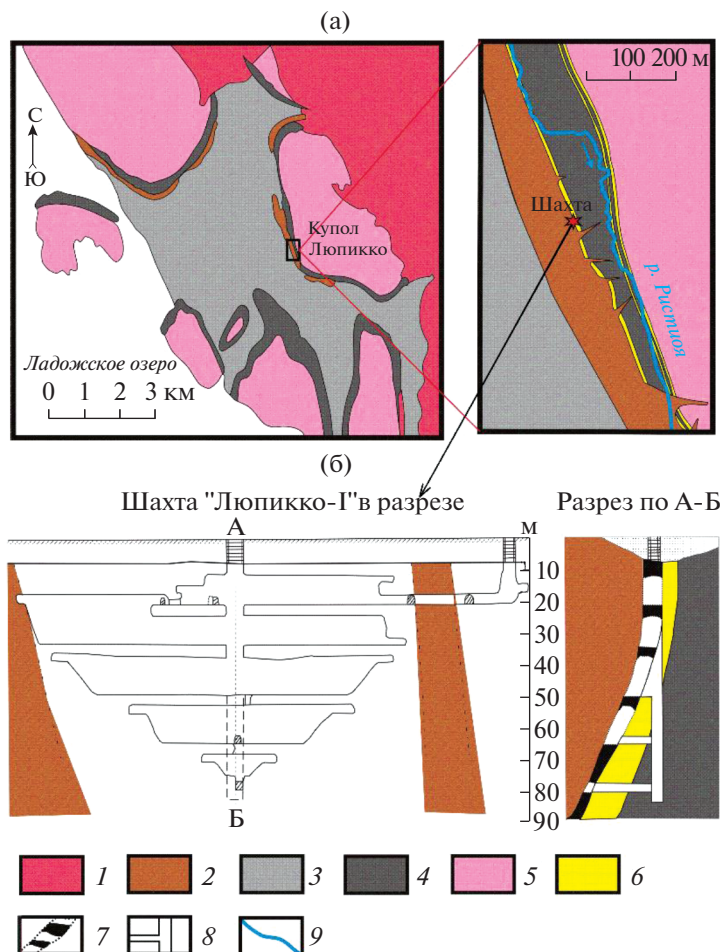


Рис. 2. Геологическая схема части Питкярантского рудного района (а) и шахта “Люпикко-І” в разрезе (б) по [19, 24] с упрощениями и дополнениями. Условные обозначения: 1 – гранитные породы Салминского батолита; 2 – Свеккофенские керамические пегматиты; 3 – богатые алюминием слюдистые сланцы Ладожской серии; 4 – Сортавальская серия: амфиболиты и амфиболовые сланцы с карбонатными горизонтами; 5 – гранито-гнейсы куполов; 6 – метакарбонатные горизонты сортавальской серии; 7 – контур рудного тела; 8 – ствол шахты и штреки; 9 – р. Ристиоя и направление ее течения.

юго-западном обрамлении одноименного гнейсогранитного купола (рис. 2). Через территорию рудного поля протекает р. Ристиоя так, что 4 шахты оказываются с западной стороны от реки, а одна к востоку. Рудное поле Люпикко имеет магнетитовую специфику. Так, в 1894 г. при помощи магниторазведки были обнаружены две параллельные магнитные аномалии аналогичные таковым на рудном поле Хопунваара. Аномалии связаны с наличием двух метакарбонатных горизонтов в обрамлении гнейсогранитных куполов – “верхним” и “нижним”, и развивающимися магнетитосодержащими скарнами по ним. В состав пород сортавальской серии, кроме метакарбонатов также входят амфиболитовые сланцы. Из силикатных пород, обрамляющих гнейсогранитные купола, в рассматриваемом районе также развиты пегматитовые тела, образованные до внедрения кислых пород Салминского батолита. Силикат-

ные породы, приуроченные к Салминскому батолиту и вскрываемые горными выработками на рудном поле Люпикко, представлены дайковой серией высокодифференцированных Li-сидерофиллитовых гранитов.

Общее падение рудных тел Люпикко составляет около 75° к западу. При этом у поверхности падение более крутое и доходит до 85°, с глубиной выполаживается и на глубине более 45 м падает до 45° [24]. В породах Сортавальской серии вблизи границы с куполом гнейсогранитов проявлены сдвиговые деформации, к которым приурочены тела пегматитов. Вероятно, по имеющимся ослабленным зонам происходила также и фильтрация флюида, что привело к более масштабным образованиям рудной минерализации в висячем блоке. Рудные магнетитовые тела не выдержаны по мощности и простираию.

Основной рудный минерал на рудном поле Люпикко – магнетит. Вместе с магнетитом в руде в значимых количествах развиты сфалерит, флюорит, халькопирит, пирит, касситерит и галенит, встречаются реликты скарнированных мраморов. В рудах также встречаются пирротин, кубанит, As-содержащие минералы (арсенопирит, леллингит), молибденит, повеллит, шеелит, V_i-содержащие минералы (хедлейит, самородный V_i), стокезит, Be-содержащая минерализация (хризоберилл, берборит, бертрандит, бромеллит, даналит), флюоборит, апатит, кальцит. Развиты силикаты: минералы группы серпентина и гумита, клинопироксен, хлорит, тальк, флогопит, эпидот (пьемонтит), гельвин, типичные для скарнов – везувиан, гранат (андратит-гроссулярового ряда). Минеральный состав представлен по материалам [2, 4, 11], а также на основе наблюдений авторов.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Пробоотбор и аналитические методы исследования проб воды

В ходе полевых работ в районе шахты “Люпикко-1” было отобрано 6 проб воды: Lu-1a и Lu-1b – из шахты с поверхности и с глубины 2 м, соответственно; Lu-2 – из закопушки; Lu-3 – из подотвального пруда; R-1 – вода протекающей по скарнированным породам р. Ристиоя, в 400 м от шахты Люпикко; R-2 – вода р. Ристиоя, в 1.8 км ниже по течению от R-1, после впадения р. Вехкаоя.

При пробоотборе анализировались показатели pH (PH200, HM Digital, Южная Корея) и Eh (ЭКОТЕСТ 2000, ЭКОНИКС, Россия). Пробы для элементного анализа на точке опробования фильтровали через ацетат-целлюлозные мембраны с размером пор 0.45 мкм в стерильные пробирки объемом 15 мл с добавлением 0.45 мл HNO₃ ос.ч. Для анализа компонентов карбонатной системы, хлорид-иона и C_{орг} пробы отобраны в бутылки объемом 300 мл, предварительно трижды промытые исследуемой водой.

Элементный анализ воды был выполнен в ГЕОХИ РАН. Содержания Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, S определяли методом ICP-AES с помощью плазменного спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific), содержания Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb, Cd, U и других микроэлементов определены методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Scientific).

Компоненты карбонатного равновесия (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻) определялись методом потенциометрического титрования с использованием высокоточного анализатора Эксперт-001 (ООО Эконикс-Эксперт). Количество Cl⁻ и SO₄²⁻ определено методом ионной хроматографии на приборах ICS-3000 и ICS-2000 (Thermo Scientific); со-

держание C_{орг} – методом высокотемпературного каталитического окисления (Vario TOC cube, Elementar). Соотношение содержаний фульво- и гуминовых кислот проанализировано оксидиметрически с K₂Cr₂O₇ на приборе Shimadzu UV-1800 с преконцентрированием на смоле XAD-8 и разделением элюата при pH 2. Исследования выполнены в МГУ им. М.В. Ломоносова.

Также в ходе полевых работ были отобраны 2 пробы породы: в точке Lu-2 – отложения со дна закопушки; в точке Lu-3 – донные отложения подотвального пруда с глубины 80 см. Отбор проб отложений был произведен в герметичные полиэтиленовые пакеты. В лаборатории пробы высушены, истерты и просеяны через сито с размером ячеек 1 мм. Зольность отложений в течение 2 ч при температуре 800°C определялась в двух параллельных пробах. После этого пробы охлаждали на воздухе в течение 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали. Для контроля тигли с зольным остатком прокаливали в течение 30 мин при температуре 800°C, охлаждали, взвешивали и определяли изменение массы. Изменение массы не должно было превышать 0.001 г. Также в пробах отложений были проанализированы содержания микрокомпонентов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb, Cd, U и др.) методом ICP-MS. Образцы для анализа готовили спеканием с карбонатом натрия [3]. Для этого 0.1 г образца смешивали с 0.3 г безводного карбоната натрия (Merck, Suprapur) в агатовый ступке и переносили в корундовый тигель. Спекание проводили при 800°C в течение часа в муфельной печи. Полученные таблетки из спеченного материала обрабатывали 5 мл смеси HNO₃:HCl:HF в пропорции 10:2:1 и после растворения разбавляли до 50 мл деионизированной водой (EasyPure). Для измерения раствор разбавляли 3% азотной кислотой. Измерения проводились на масс-спектрометре Element-2 (Thermo Scientific) в лаборатории экспериментальной геохимии МГУ им. М.В. Ломоносова.

В качестве геохимического фона приняты средние геометрические значения содержания элементов в поверхностных водах по данным [12], полученные для северо-западных территорий России, сходных с районом исследований по ландшафтно-климатическим условиям.

2.2. Методика термодинамических расчетов

Термодинамические расчеты проведены с помощью программного комплекса HydroGeo [1]. Система состояла из 20 химических элементов (O, H, C, S, Cl, Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Sr, Cd, Pb, U), а также Fu (фульвокислота) и Hu (гуминовая кислота).

Таблица 1. Ионы и комплексные частицы, добавленные в модель

H^+	Mg^{2+}	$MnHCO_3^+$	$CuCl^+$	$CoSO_4^0$	$UO_2HCO_3^+$
OH^-	$MgHCO_3^+$	$MnSO_4^0$	Cu^+	Co^{2+}	$UO_2(HCO_3)_2^0$
H_2O	$MgSO_4^0$	Mn^{2+}	$CuFu^0$	$CoFu^0$	$UO_2CO_3^0$
HCO_3^-	$MgFu^0$	$MnFu^0$	$Cu(OH)_2Fu^{2-}$	$CoHu_2^0$	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$
CO_3^{2-}	$MgHu^+$	$MnHu^+$	$CuHu_2^0$	Sr^{2+}	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
CO_2^0	Ca^{2+}	Al^{3+}	$CuHu^+$	$SrHCO_3^+$	$UO_2(CO_3)_3^{5-}$
SO_4^{2-}	$CaHCO_3^+$	$Al_2(CO_3)_3^0$	Zn^{2+}	$SrSO_4^0$	$UO_2SO_4^0$
Fu^{2-}	$CaCO_3^0$	$AlSO_4^+$	$ZnHCO_3^+$	$SrFu^0$	UO_3^0
HFu^-	$CaSO_4^0$	$AlFu^+$	$ZnSO_4^0$	$SrHu_2^0$	UO_2OH^+
H_2Fu^0	$CaFu^0$	$Al(OH)_3^0$	$ZnFu^0$	$SrHu^+$	$UO_2(OH)_2^0$
Hu^-	$CaHu^+$	$Al(OH)_2^+$	$ZnHu^+$	Pb^{2+}	UO_2Fu^0
HHu^0	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	$PbHCO_3^+$	$UO_2Fu_2^{2-}$
Cl^-	$(FeHCO_3)^+$	$NiHCO_3^+$	$CdHCO_3^+$	$PbCO_3^0$	UO_2Hu^+
Na^+	$(Fe(OH)_2Fu)^-$	$NiFu^0$	$CdSO_4^0$	$PbSO_4^0$	$UO_2Hu_2^0$
$NaHCO_3^0$	$FeOHFu^0$	$NiOH^+$	$CdFu^0$	$PbOH^+$	UO_2^+
$NaSO_4^-$	$FeHu_3^0$	$Ni(OH)_2^0$	$CdHu^+$	$PbFu^0$	UO_2^0
K^+	$Fe(OH)_3^0$	Cu^{2+}	$CdHu_2^0$	$PbHu^+$	$U(OH)_3^+$
$KHCO_3^0$	Fe^{2+}	$CuHCO_3^+$	Co^{3+}	$PbHu_2^0$	
KSO_4^-	Mn^{3+}	$CuSO_4^0$	$CoHCO_3^+$	UO_2^{2+}	

Для расчета свободных энергий образования комплексов с фульвовыми и гуминовыми кислотами были использованы эффективные константы устойчивости, приведенные в [18, 23]. Фульвокислота (Fu) и гуминовая кислота (Hu) введены в базу данных как новые независимые элементы. Свободные энергии Fu^{2-} и Hu^- приняты равными нулю. Содержания фульво- и гуминовых кислот были рассчитаны из концентрации $C_{орг}$ согласно [10]. В расчете использовано соотношение фульво- и гуминовых кислот, экспериментально определенное по методу, описанному в п. 2.1. Более подробно о подходе к расчету содержания фульво- и гуминовых кислот изложено в [10].

В качестве потенциально возможных твердых фаз были приняты: магнезит, кальцит, сидерит, $Fe(OH)_3$, (аморфный) гетит, тенорит, смитсонит, цинкит, ангидрит, гипс, родохрозит, пирит, сфалерит, брусит, гиббсит. Список компонентов водного раствора, рассматриваемый в модели, приведен в табл. 1.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Химический состав изучаемых природных вод

Изучаемые природные воды являются весьма пресными (табл. 2) по классификации ОСТ 41-05-263-86¹.

Величина общей минерализации изменяется от 18.5 мг/л (р. Ристиоя) до 305 мг/л (шахта "Люпикко-1"). По величине pH все воды нейтральные (6.04–7.95) за исключением точки R-1, где вода умеренно кислая (pH 5.38). При пробоотборе была измерена температура воды. Вода во всех точках холодная: от 11°C в шахте до 15.6°C в р. Ристиоя.

Химический состав воды разнообразный. Вода из шахты (пробы Lu-1a и Lu-1b) – гидрокарбонатная кальциево-магниево-натриевая. Сравнение аналитически определенных концентраций в этой точке со значениями геохимического фона

¹ ОСТ 41-05-263-86. Воды подземные. Классификация по химическому составу и температуре. М.: ВСЕГИНГЕО, 1986. 9 с. URL: <http://waterservice-dmitrov.ru/data/documents/OST-41-05-263-86.pdf>

Таблица 2. Химический состав изучаемых природных вод

Компоненты и показатели	Единица измерения	Фоновые значения [12]	Точка пробоотбора					
			Lu-1a	Lu-1b	Lu-2	Lu-3	R-1	R-2
pH	ед. pH	н/д	7.95	7.59	6.04	7.04	5.38	7.05
Eh	мВ	н/д	122.8	80.2	190.6	194.2	202.03	175.5
M	мг/л	н/д	305	301	163	158	18.5	42.2
C _{орг}		н/д	14.5	8.8	17.4	9.8	25.3	19.6
CO ₂		н/д	7.04	11.62	10.56	14.08	21.12	8.80
HCO ₃ ⁻		н/д	220	215	102	83.0	5.4	19.5
SO ₄ ²⁻		2.23	1.6	1.2	17.4	33.4	3.1	8.5
Cl ⁻		0.857	9.7	10.6	3.0	2.5	4.0	1.8
Ca		2.32	32.4	32.6	28.2	28.9	3.34	6.78
Mg		0.766	15.3	15.2	7.08	6.89	0.76	1.81
Na		1.04	24.1	24.2	3.78	1.82	1.77	3.10
K		0.344	2.32	2.81	1.02	1.27	0.12	0.66
Fe		0.072	0.23	0.85	1.61	0.63	1.34	1.48
Al		0.034	<0.008	<0.008	0.12	0.03	0.33	0.27
Mn		н/д	0.588	0.640	1.430	0.221	0.055	0.074
Zn	мкг/л	0.964	15.8	8.6	2977	553	10.8	9.96
Cu		0.525	<0.5	0.10	46.6	9.88	<0.5	0.20
Ni		0.278	0.74	0.50	3.78	2.21	0.69	1.08
Co		0.025	0.13	0.10	6.77	0.86	0.40	0.31
Sr		14.7	146.7	146.9	34.02	42.39	14.80	25.12
Cd		0.011	0.42	<0.01	5.65	0.35	0.01	0.01
Pb		0.079	<0.12	<0.12	2.66	2.65	0.46	0.50
U		0.01	6.47	6.16	0.73	0.26	0.23	0.60

Примечание: н/д – нет данных; М – минерализация; жирным шрифтом выделены значения, превышающие фоновые.

показало превышения по макрокомпонентам и целому ряду микрокомпонентов: Fe, Zn, Ni, Co, Sr, Cd и U. При этом содержание Sr и U в воде затопленной шахты наибольшее среди изученных проб.

Вода, отобранная из закопушки (точка Lu-2), гидрокарбонатная кальциево-магниевая со значительным содержанием SO₄²⁻ (17.4 мг/л). В этой пробе определены наивысшее содержание Fe, Zn, Cu, Ni, Co, Cd. Концентрации Al, Sr, U превышают значения геохимического фона.

Проба Lu-3 отобрана из подотвального пруда, частично покрывающего и сами отвалы. Вода в этой точке сульфатно-гидрокарбонатная кальциево-магниевая. Превышения геохимического фона в этой точке наблюдаются по тому же перечню химических элементов, что и в пробе Lu-2, но концентрации этих элементов несколько ниже.

В пробах, отобранных из р. Ристиоя, также отмечены превышения фоновых значений по Fe,

Al, Zn, Ni, Co, Sr, U, но их концентрации значительно (иногда на порядки) ниже, чем в воде затопленной шахты и прилегающих объектов.

3.2. Формы миграции и осаждения химических элементов

Основные катионогенные элементы в изученных водах находятся преимущественно в ионной форме. Характер распределения кальция и магния почти идентичен. Кроме ионной формы эти элементы мигрируют в форме гидрокарбонатного комплекса (не более 2.8 mol %). В пробах, отобранных из закопушки и пруда, наблюдаются максимальные значения сульфатных форм кальция и магния (1.2–3.0 mol %). Фульватные комплексы кальция и магния имеют резко подчиненное значение. Максимальные содержания фульватных комплексов рассчитаны для пробы Lu-1a (0.13 и 0.17 mol % для кальция и магния соответственно). Кальцит выпадает во всех изученных

Таблица 3. Рассчитанные массы минералов, осаждающихся из изучаемых вод (мг/л)

Минерал	Формула	Lu-1a	Lu-1b	Lu-2	Lu-3	R-1	R-2
Гётит	FeOОН	0	1.20×10^{-5}	8.50×10^{-7}	8.30×10^{-7}	8.50×10^{-7}	8.60×10^{-7}
Гиббсит	Al(OH) ₃	0.023	0.023	0.35	0.085	0.94	0.79
Кальцит	CaCO ₃	8.1	6.2	9.80×10^{-7}	9.10×10^{-7}	0	0
Магнезит	MgCO ₃	0	1.40×10^{-6}	7.80×10^{-7}	0	0	0
Родохрозит	MnCO ₃	1.1	1.2	1.10×10^{-6}	1.10×10^{-6}	0	1.20×10^{-6}
Смитсонит	ZnCO ₃	0	0	1.20×10^{-6}	0	0	0
Тенорит	CuO	0	0	7.30×10^{-7}	7.70×10^{-7}	0	0
Уранинит	UO ₂	2.80×10^{-6}	2.70×10^{-6}	0	0	0	0

Таблица 4. Содержание некоторых химических элементов в изучаемых отложениях (мг/кг) и зольность

Проба	Cd	Pb	U	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Зольность, %
Lu-2	48.25	285	8.27	1903	18.93	10.73	1669	10225	19	98.14
Lu-3	325.7	978	35.27	214	63.37	31.88	1555	42297	31	92.86

пробах кроме речных (табл. 3). Результаты моделирования также показали возможность осаждения магнезита из воды в пробах Lu-1b и Lu-2. Натрий и калий преимущественно находятся в ионной форме (более 99 mol %). Распределение Sr по формам весьма похоже на распределение основных катионов. В речных водах резко доминирует ионная форма (более 99 mol %), в остальных пробах содержание стронция в ионной форме варьирует в пределах 96.0–97.7 mol %. Доля гидрокарбонатных комплексов Sr наиболее велика в пробах, отобранных из шахты (3.8–3.9 mol %). Доля фульватного комплекса SrFu⁰ незначительна, максимальное значение 0.10 mol % наблюдается в пробе Lu-1a.

Все железо связывается в комплекс Fe(OH)₂Fu⁻. При исчерпании заданной в баланс фульвокислоты Fe выпадает в виде гётита (см. табл. 3). Такое поведение Fe было выявлено в водах других объектов Питкярантского рудного района [6, 18], а также в поверхностных и подземных водах других регионов [15, 20, 21]. Железо в виде гётита выпадает в пробах Lu-1b, Lu-2, Lu-3 и R-2.

Схожие характеры распределения имеют Mn, Ni, Zn и Cd (рис. 3). Они также преимущественно находятся в ионной форме, доля которой особенно значительна в речных водах. Второй по распространенности формой нахождения является гидрокарбонатная, доля которой наиболее высока в пробах, отобранных из шахты. Для Mn доля гидрокарбонатных комплексов составляет до 12.3 mol %, для Ni – до 33.0 mol %, для Zn – 5.7 mol %, для Cd – 26.0 mol %. В пробах, отобранных из шахты, отмечена высокая по сравнению с

другими пробами доля фульватных комплексов (MnFu⁰ 0.4 mol %, NiFu⁰ 1.9 mol %, ZnFu⁰ 1.9 mol %, CdFu⁰ 0.9 mol %).

В речных водах в небольшом количестве присутствуют гуминовые комплексы вышеперечисленных металлов. Максимальное содержание рассчитано для Zn (1.1 mol %). Наибольшее относительное содержание гуминового комплекса Mn (0.26 mol %) рассчитано в пробе речной воды R-1. Термодинамический расчет показал выпадение смитсонита в пробе Lu-2, в которой была зафиксирована максимальная концентрация Zn (2977 мкг/л). Mn выпадает в виде родохрозита во всех пробах, кроме R-1. Возможность выпадения этих минералов в природных условиях подтверждают высокие концентрации Zn и Mn в пробах донных отложений, что особенно характерно для подотвального пруда, куда направлен поток поверхностных вод, промывающих отвалы (табл. 4).

Содержание Ni и Cd в донных отложениях также достаточно высокое. Можно предположить, что для Zn и Mn основными процессом вывода из раствора является выпадение собственных минералов, а для Ni и Cd, вероятно, значительную роль будет играть сорбция. Однако мы не можем исключить механический снос частиц рудных минералов в пруд, который может быть причиной высоких концентраций, поэтому верифицировать результаты моделирования с необходимой надежностью по содержанию металлов в отложениях не представляется возможным. Зольность, определенная для проб донных отложений, говорит о невысоком содержании в них органического вещества, особенно для точки Lu-2. Вероятно,

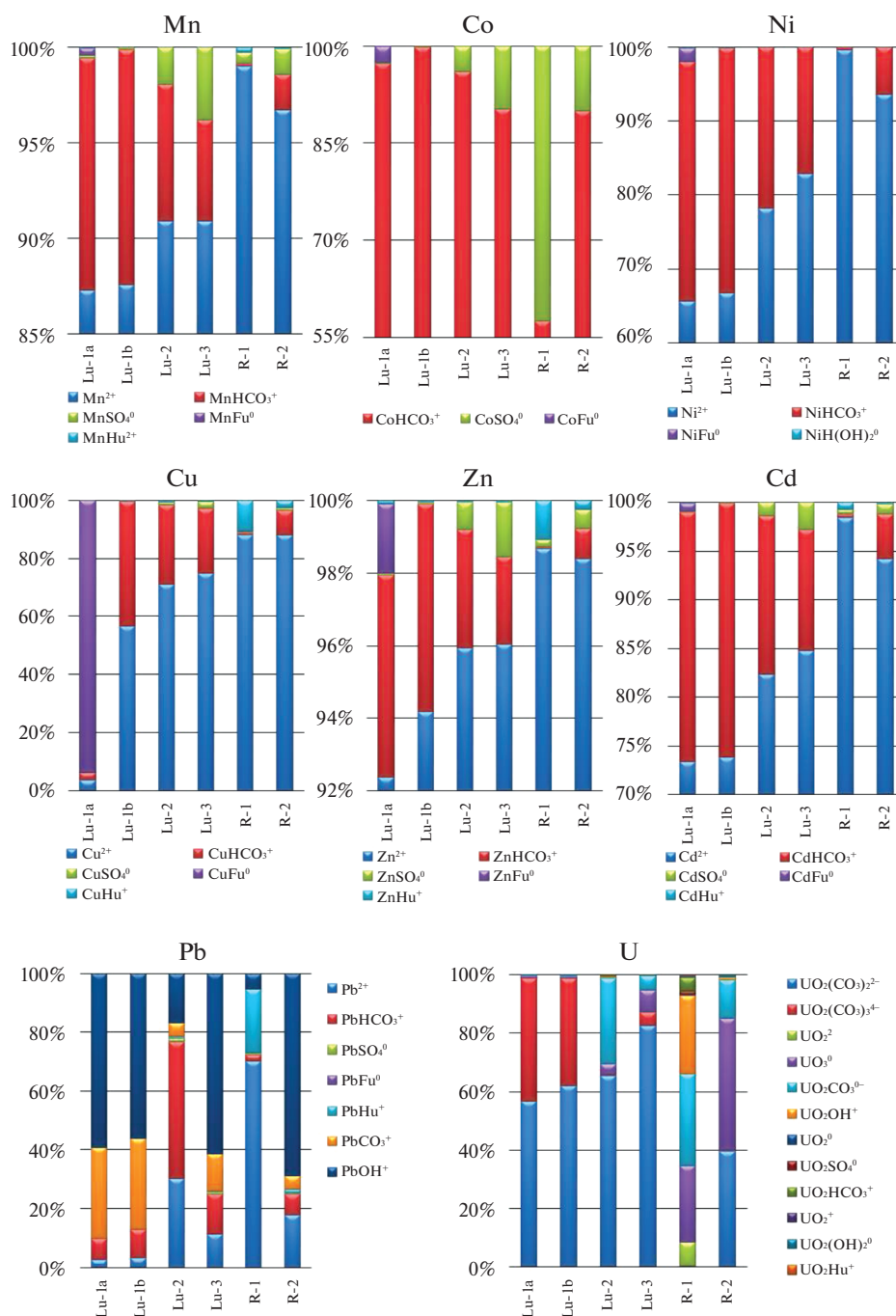


Рис. 3. Формы нахождения химических элементов рудной специализации в изучаемых водах, mol %.

в представленных концентрациях органическое вещество не будет играть значительной роли в осаждении металлов в виде твердой фазы. Хотя возможность такого механизма иммобилизации металлов и обсуждается в [16, 22].

Поведение меди во многом схоже с рассмотренными выше металлами. Значительным отличием является более тесное сродство с органическими веществами. В пробе Lu-1a 94,0 mol % Cu

находится в виде фульватного комплекса (см. рис. 3). В речных водах значительно содержание гуминового комплекса меди – 2,6–10,8 mol %. В пробе Lu-2 и Lu-3 согласно данным моделирования возможно выпадение тенорита, что также хорошо согласуется с высоким содержанием Cu в пробах донных отложений.

Формы нахождения свинца довольно разнообразны (см. рис. 3). Наибольшая доля формы Pb^{2+}

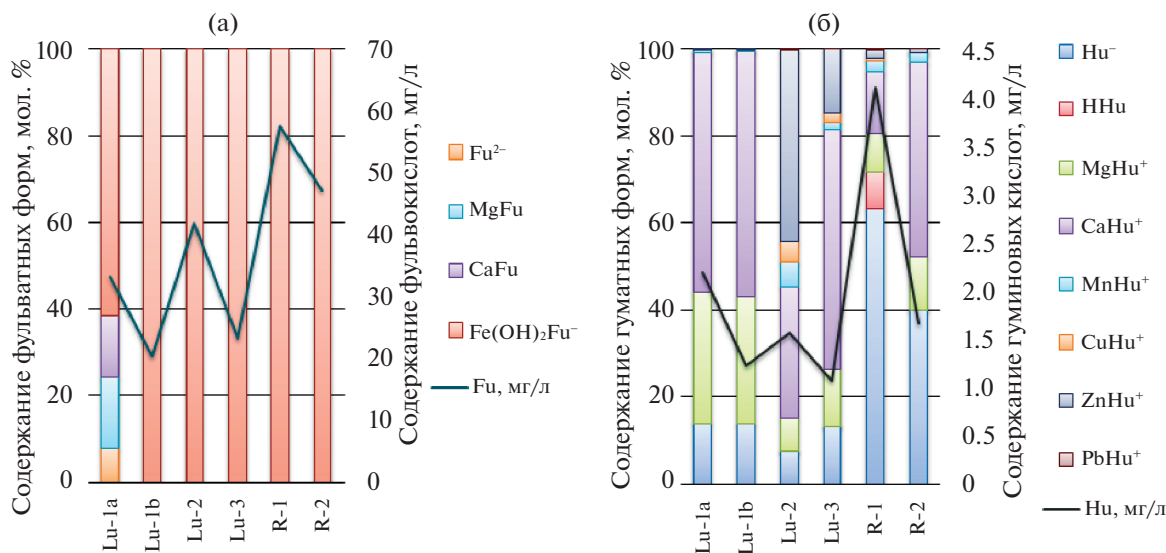


Рис. 4. Диаграммы распределения фульватных (а) и гуматных (б) форм в изучаемых водах.

рассчитана для речных вод в пробе R-1 (70.0 mol %). В этой же пробе отмечено наибольшее содержание формы $PbHu^+$ (21.5 mol %). Высокая степень сродства Pb с гуминовой кислотой показана в работе [17]. В других пробах значительное место занимает комплекс $PbOH^+$ (5.0–69.0 mol %). Также присутствуют гидрокарбонатная и карбонатная формы.

Преобладающая форма урана в пробах Lu-1a, Lu-1b, Lu-2, Lu-3 – $(UO_2(CO_3)_2)^{2-}$ (57.0–83.0 mol %). Доля комплекса $(UO_2(CO_3)_3)^{4-}$ значительно выше в пробах воды, отобранных из шахты (37.0–42.0 mol %). В остальных пробах доля этого комплекса составляет не более 4.5 mol %. В речных водах, где содержание гидрокарбонат-иона ниже, увеличивается доля комплексов $UO_2CO_3^0$ (13.0–31.5 mol %) и UO_3^0 (26.0–45.0 mol %). Для вод, отобранных из шахты, рассчитано насыщение уранинитом. Это значительно отличается от распределения форм урана в водах, связанных с карьером бутового камня (Питкярантский рудный район), которые были ранее рассмотрены авторами [6], где большую долю в миграции урана играют UO_2^0 и $UO_2CO_3^0$ в связи с пониженными значениями Eh, а также гидроксокомплексы (при практически полном отсутствии в водах гидрокарбонат-иона). Известно, что формы миграции урана подвержены значительному влиянию геохимических условий среды [13].

Термодинамические расчеты показали возможность осаждения гиббсита во всех рассмотренных пробах (см. табл. 3). Формы миграции Al находятся в тесной связи с величиной pH [14]. При pH выше 7 (пробы Lu-1a, Lu-1a, Lu-3 R-2)

преобладает комплекс $Al(OH)_3^0$ (89.0–98.0 mol %). В пробе с наименьшей величиной pH основными формами нахождения являются Al^{3+} (58.0 mol %) и $Al(OH)_2^+$ (37.0 mol %).

Роль органического вещества в комплексобразовании металлов хорошо демонстрируют сводные диаграммы, представленные на рис. 4. Расчеты показали, что практически вся фульвокислота, заданная в баланс системы, связывается с железом в комплекс $Fe(OH)_2Fu^-$. При израсходовании фульвокислоты железо выпадает в виде гётита. В пробе Lu-1a содержание железа недостаточное, чтобы связать всю фульвокислоту, и она находится в виде Fu^{2-} и связывает часть кальция и магния в комплексы $CaFu^0$ и $MgFu^0$. Другие металлы также образуют фульватные комплексы (например, медь (см. рис. 3)), но их количество незначительно в общем балансе фульвокислоты. В речных же водах, где наблюдаются повышенные концентрации Fe, этот элемент полностью связывается фульвокислотой, содержание которой также велико относительно других проб (см. рис. 4). Вероятно, накопление Fe в речных водах связано именно с повышенным содержанием органического вещества.

Картина распределения форм нахождения металлов с гуминовыми кислотами более разнообразная. В речных водах, содержащих низкие концентрации металлов и высокие концентрации органического вещества гумусовой природы, преобладающей формой нахождения является Hu^- . В пробах, отобранных из шахты, доминируют гуминовые формы кальция и магния. В пробе с высоким содержанием цинка (Lu-2) $ZnHu^+$ является преобладающей формой для гуминовой

кислоты. В пробах с наиболее высокими концентрациями меди (Lu-2, Lu-3) и марганца (Lu-2) отмечается увеличение доли форм CuHu^+ и MnHu^+ . Следует также заметить, что гуминовые кислоты играют значительную роль в миграции Pb, однако в силу достаточно низких концентраций Pb в воде, комплекс PbHu^+ имеет подчиненное значение в общем балансе гуматных форм.

4. ВЫВОДЫ

Приведенные в работе результаты показывают повышенные содержания Fe, Zn, Ni, Co, Sr, Cd, U в водах района шахты “Люпикко-1” относительно значений геохимического фона. Наибольшие концентрации для U и Sr определены в водах затопленной шахты Люпикко. Максимальные содержания большинства рассмотренных химических элементов рудной специализации (Fe, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Pb) определены в пробах воды, отобранных из закопушки и подотвального пруда. При этом пик концентраций этих металлов в воде приходится на точку Lu-2 (закопушка), в то время как наиболее высокие их содержания в донных отложениях определены в точке Lu-3 (подотвальный пруд). Вероятно, это связано с активным растворением атмосферными осадками минералов отвалов в присутствии кислорода воздуха. Результат этих процессов демонстрирует химический состав проб воды и донных отложений, отобранных в точке Lu-2. Затем происходит сток в пруд (застойная вода), где более активно происходит иммобилизация металлов путем их осаждения в виде собственных минералов или в следствие сорбционных процессов.

Можно сделать вывод, что пруд в данной системе выполняет роль приемника не только физического стока подотвальных вод, но и места протекания химических процессов самоочищения воды.

В речных водах района концентрация металлов значительно ниже. Здесь наблюдается второй пик содержания железа, накопление которого в данном случае вероятно объясняется связыванием с органическим веществом. Кроме железа органическое вещество очевидно влияет и на накопление Ca, Mg, а также большинства рассмотренных микрокомпонентов (Mn, Zn, Cu, Cd, Ni, Pb).

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0137-2019-0016 лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов ГЕОХИ РАН. Определение анионного состава и органического вещества в пробах воды и расчет форм нахождения урана выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Букаты М.Б.* Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. 2002. Т. 305. Вып. 6: Геология, поиски и разведка полезных ископаемых Сибири. С. 348–365.
2. *Булах А.Г., Франк-Каменецкий В.А.* Геологическая экскурсия в окрестности Питкяранты. Петрозаводск: Госкарелиздат, 1961. 105 с.
3. *Бычкова Я.В., Стародымова Д.П., Шайхутдинова К.В., Дягилева Д.Р. и др.* Особенности химической подготовки проб донных отложений для мультиэлементного анализа методом ИСП-МС // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2020. № 4. С. 45–54.
4. *Волошин А.В., Пахомовский Я.А.* О стокезите из гранитных пегматитов Кольского п-ова и скарноидов Карелии (Питкяранта) // Тр. Минералогического музея. Вып. 35. Новые Данные о Минералах СССР. М.: Наука, 1988. С. 36–39.
5. *Духовский А.А., Артамонова Н.А., Иванова Э.И., Никифоров И.О.* Объемная модель Салминского массива гранитов рапакиви и закономерности размещения оруденения // Отечественная геология. 1994. № 4. С. 24–32.
6. *Конышев А.А., Сидкина Е.С., Солдатова Е.А., Догадкин Д.Н., Громяк И.Н.* Особенности поведения химических элементов в системе вода-порода района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском рудном районе (Карелия) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. № 332. С. 7–19. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/3/3098>
7. *Ларин А.М.* Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.
8. *Литвиненко А.В., Богданова М.С., Карпечко В.А., Литвинова И.А., Филатов Н.Н.* Водные ресурсы Карелии: основные проблемы рационального использования и охраны // Тр. Карельского НЦ РАН. 2011. № 4. С. 12–20.
9. *Литвиненко А.В., Филатов Н.Н., Лозовик П.А., Карпечко В.А.* Региональная экология: эколого-экономические основы рационального использования водных ресурсов Карелии // Инженерная экология. 1998. № 6. С. 3–13.
10. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / [С.Р. Крайнов, Ю.В. Шваров, Д.В. Гричук и др.]; Под ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988. 252 с.
11. *Нефедов Е.И.* Берборит, новый минерал // Доклады АН СССР. Серия геологическая. 1967. № 174. С. 189–192.
12. *Томлина О.В., Паламарчук С.Ф., Яхнин Э.Я., Егоров А.И.* Комплект карт геохимической основы государственной геологической карты Российской Федерации // Геохимическое картирование севера европейской территории России в рамках международной программы “Экогеохимия Баренцева региона” и проведение опережающего этапа составления геохимических основ Гостеолкарты-1000 третьего поколения на листы Р-35, 36. Т. 2:

- Отчет о научно-исследовательской работе / отв. исп. В. А. Чекушин. СПб., 2004. 146 с.
13. *Toropov A.S., Soldatova E.A., Rixvanov L.P.* 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. 2020. № 331. С. 7–21. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/12/2935>
 14. *Courtijn E., Vandecasteele C., Dams R.* Speciation of aluminium in surface water // *Sci. Total Environ.* 1990. V. 90. P. 191–202. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90193-X)
 15. *Dinu M.I., Shkinev V.M.* Complexation of metal ions with organic substances of humus nature: methods of study and structural features of ligands, and distribution of elements between species // *Geochemistry Int.* 2020. V. 58. P. 200–211. <https://doi.org/10.1134/S0016702920020032>
 16. *Ephraim J.H., Allard B.* Metal ion binding by humic substances / Grenthe I., Puigdomenech I. (eds.) // *Modelling in Aquatic Chemistry*. Paris, OECD, Nuclear Energy Agency, 1997. P. 207–244.
 17. *Jordan R.N., Yonge D.R., Hathhorn W.E.* Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter // *J. Contam. Hydrol.* 1997. V. 29. P. 59–80. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(96\)00087-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(96)00087-3)
 18. *Konyshev A.A., Sidkina E.S., Cherkasova E.V., Mironenko M.V., Gridasov A.G., Zhilkina A.V., Bugaev I.A.* Migration forms of heavy metals and chemical composition of surface waters in the “Arsenic” shaft area (Pitkäranta Ore District, South Karelia) // *Geochemistry Int.* 2020. V. 58. P. 1068–1074. <https://doi.org/10.1134/S0016702920090050>
 19. *Larin A.M.* Ore mineralisation / Haapala I., Ramo O.T., Salonsaari P.T. (eds.) // *Salmi Batholith and Pitkäranta Ore Field in Soviet Karelia*. Espoo, Finland, University of Helsinki, 1991. P. 19–34.
 20. *Lepokurova O.E., Ivanova I.S.* Geochemistry of iron in organogenic water of Western Siberia, Russia // *Proc. Earth Planet. Sci.* 2014. V. 10. P. 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.068>
 21. *Rose A.L., Waite T.D.* Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters // *Mar. Chem.* 2003. V. 84. P. 85–103. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00113-0)
 22. *Savichev O., Soldatova E., Rudmin M., Mazurov A.* Geochemical barriers in oligotrophic peat bog (Western Siberia) // *Appl. Geochemistry*. 2020. V. 113. 104519. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104519>
 23. *Soldatova E., Sidkina E., Sun Z.* Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water // *E3S Web Conf.* 2020. V. 222. 05022. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202022205022>
 24. *Trüstedt O.* Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See // *Bull. la Comm. Géologique Finlande* 1907. V. 19. P. 243–244. (in German)

CHEMICAL COMPOSITION AND METAL SPECIATION IN WATER NEAR THE MINE “LUPIKKO-I” (PITKYARANTA MINING DISTRICT, KARELIA)

A. A. Konyshev^{a, #}, E. S. Sidkina^{a, ##}, E. A. Soldatova^a, E. V. Cherkasova^a, I. A. Bugaev^a, A. S. Toropov^b, D. N. Dogadkin^a, I. N. Gromyak^a, and I. Yu. Nikolaeva^b

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, ul. Kosygina, 19, Moscow, 119991 Russia

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

[#]E-mail: icelopa@gmail.com

^{##}E-mail: sidkinaes@yandex.ru

The study aims to consider the behavior of chemical elements in waters exposed to the mine “Lupikko-I” (Pitkyaranta mining district, Karelia) focusing in particular on ore metal speciation and the forms of their immobilization. The mine “Lupikko-I” was exploited for iron ore extraction. The authors attempt to establish the relationship between the Ristioya River water and the waters that eroded the mine dumps since the local runoff seriously influences river runoff formation. For this purpose, the water samples were taken from the mine “Lupikko-I” (from the water surface and the depth of 2 m), a trial pit and pond within the mine dumps, and the Ristioya River. In addition to the water samples, two samples of sediments were taken from the trial pit and pond bottom. The water samples were analyzed using titration, high-temperature catalytic oxidation, ICP-MS, and ICP-AES. The sediment samples were analyzed by ICP-MS after acid digestion. The thermodynamic model of element speciation and secondary mineral formation was developed in the software package Hydrogeo guided by the principle of equilibrium modeling. The results show high contents of Fe, Zn, Ni, Co, Sr, Cd, and U in the waters connected with the mine “Lupikko-I” and its dumps relative to the values of the geochemical background. The maximum concentrations of these metals are found in the water sampled from the trial pit, while the highest concentrations in bottom sediments are determined for the pond. In the river waters, the concentrations of metals are much lower. The studies show that surface runoff enters a pond with stagnant water after the active mineral dissolution in the mine dumps by precipitation under atmospheric oxygen influence. Studied metals are immobilized in the pond bottom sediments due to the formation of secondary minerals or sorption. It can be concluded that the pond serves as a receiver of the surface runoff connected with the mine dumps and reservoir for chemical processes of water self-purification. The effect of or-

ganic matter on the metal speciation water is the most pronounced for the Fe accumulation in the waters of the Lupikko mining area. Calcium, magnesium, and most of the considered trace elements (Mn, Zn, Cu, Cd, Ni, and Pb) show a lower affinity with humic substances.

Keywords: surface water, mine water, pollution, thermodynamic modeling, mine, fulvic acids, humic acids, humic substances, organomineral complexes, secondary minerals

REFERENCES

1. Bukaty, M.B. *Razrabotka programmnogo obespecheniya dlya resheniya gidrogeologicheskikh zadach* [Development of software for solving hydrogeological problems]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2002, vol. 305, iss. 6, pp. 348–365. (in Russian)
2. Bulakh, A.G., Frank-Kamenetskii, V.A. *Geologicheskaya ekskursiya v okrestnosti Pitkyaranty* [Geological excursion in the vicinity of Pitkyaranta]. Petrozavodsk, Goskarelizdat Publ., 1961, 105 p. (in Russian)
3. Bychkova, Ya.V., Starodymova, D.P., Shaikhutdinova, K.V., Dyagileva, D.R., et al. *Osobennosti khimicheskoi podgotovki prob donnykh otlozhenii dlya mul'tielementnogo analiza metodom ISP-MS* [Peculiarities of chemical preparation of bottom sediment samples for multi-element ICP-MS analysis]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4. Geologiya*. 2020, vol. 4, pp. 45–54. (in Russian)
4. Voloshin, A.V., Pakhomovskii, Ya.A. *O stokezite iz granitnykh pegmatitov Kol'skogo p-ova i skarnoidov Karelii (Pitkranta)* [About stokesite from granite pegmatites of the Kola Peninsula and skarnoids of Karelia (Pitkyaranta)]. In: *Trudy Mineralogicheskogo Muzeya. Vypusk 35. Novy Dannye o Mineralakh SSSR*. Moscow, Nauka Publ., 1998, pp. 36–39. (in Russian)
5. Dukhovskii, A.A., Artamonova, N.A., Ivanova, E.I., Nikiforov, I.O. *Ob'yomnaya model' Salminskogo massiva granitov rapakivi i zakonomernosti razmeshcheniya orudneniya* [Volumetric model of the Salminsky massif of rapakivi granites and patterns of mineralization distribution]. *Otechestvennaya geologiya*, 1994, vol. 4, pp. 24–32. (in Russian)
6. Konyshchev, A.A., Sidkina, E.S., Soldatova, E.A., Dogadkin, D.N., Gromyak, I.N. Features of chemical element behavior in the water-rock system of the rubble stone quarry in Pitkäraanta district (Karelia). *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2021, vol. 332, pp. 7–19. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/3/3098>. (in Russian)
7. Larin, A.M. *Granity rapakivi i assotsiiruyushchie porody* [Rapakivi granites and associated rocks]. St.Petersburg, Nauka Publ., 2011, 402 p. (in Russian)
8. Litvinenko, A.V., Bogdanova, M.S., Karpechko, V.A., Litvinova, I.A., Filatov, N.N. *Vodnye resursy Karelii: osnovnye problemy ratsional'nogo ispol'zovaniya i okhrany* [Water resources of Karelia: main problems in rational use and protection]. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*, 2011, no. 4, pp. 12–20. (in Russian)
9. Litvinenko, A.V., Filatov, N.N., Lozovik, P.A., Karpechko, V.A. *Regional'naya ekologiya: ekologo-ekonomicheskie osnovy ratsional'nogo ispol'zovaniya vodnykh resursov Karelii* [Regional ecology: ecological and economic foundations of the rational use of water resources in Karelia]. *Inzhenernaya ekologiya*, 1998, vol. 6, pp. 3–13. (in Russian)
10. *Metody geokhimicheskogo modelirovaniya i prognozirovaniya v gidrogeologii* [Methods of geochemical modeling and forecasting in hydrogeology]. Krainov S.R., Ed. Moscow, Nedra Publ., 1988, 254 p. (in Russian)
11. Nefedov, E.I. *Berborit, novyi mineral* [Berborite, a new mineral]. *Doklady Akademii nauk SSSR. Seriya geologicheskaya*, 1967, vol. 174, pp. 189–192. (in Russian)
12. Tomilina, O.V., Palamarchuk, S.F., Yakhnin, E.Ya., Egorov, A.I. *Komplekt kart geokhimicheskoi osnovy gosudarstvennoi geologicheskoi karty Rossiiskoi Federatsii*. [Set of maps of the geochemical basis of the state geological map of the Russian Federation.] *Geokhimicheskoe kartirovanie severa evropeiskoi territorii Rossii v ramkakh mezhdunarodnoi programmy "Ekogeokhimiya Barentseva regiona" i provedenie operezhayushchego etapa sostavleniya geokhimicheskikh osnov Gosgeol'karty-1000 tret'ego pokoleniya na listy R-35, 36* [Geochemical mapping of the European north of Russia within the framework of the international program "Ecogeochemistry of the Barents Region" and the advanced stage of compiling geochemical foundations of the third generation of State Geological Map-1000, sheets R-35, 36], Vol. 2. Sci. Report. St.Petersburg, 2004, 146 p. (in Russian)
13. Toropov, A.S., Soldatova, E.A., Rikhvanov, L.P. *Formy migratsii radionuklidov (U i Th) v prirodnykh vodakh v razlichnykh geokhimicheskikh usloviyakh na osnove raschetnykh i eksperimental'nykh dannykh* [Forms of radionuclides (U and Th) migration in natural waters under different geochemical conditions based on computational and experimental data]. *Izvestiya Tomskogo Polytekhnikeskogo univesiteta. Inzhiniring georesursov*, 2020, vol. 331, pp. 7–21. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/12/2935>. (in Russian)
14. Courtijn, E., Vandecasteele, C., Dams, R. Speciation of aluminium in surface water. *Sci. Total Environ.*, 1990, vol. 90, pp. 191–202. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90193-X).
15. Dinu, M.I., Shkinev, V.M. Complexation of metal ions with organic substances of humus nature: methods of study and structural features of ligands, and distribution of elements between species. *Geochemistry Int.*, 2020, vol. 58, pp. 200–211. <https://doi.org/10.1134/S0016702920020032>.
16. Ephraim, J.H., Allard, B. Metal ion binding by humic substances. In: *Modelling in Aquatic Chemistry*. Grenthe I., Puigdomenech I., Eds. Paris, OECD, Nuclear Energy Agency, 1997, pp. 207–244.
17. Jordan, R.N., Yonge, D.R., Hathhorn, W.E. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural or-

- ganic matter. *J. Contam. Hydrol.*, 1997, vol. 29, pp. 59–80. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(96\)00087-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(96)00087-3).
18. Konyshov, A.A., Sidkina, E.S., Cherkasova, E.V., Mironenko, M.V., Gridasov, A.G., Zhilkina, A.V., Bugaev, I.A. Migration forms of heavy metals and chemical composition of surface waters in the “Arsenic” shaft area (Pitkäranta Ore District, South Karelia). *Geochemistry Int.*, 2020, vol. 58, pp. 1068–1074. <https://doi.org/10.1134/S0016702920090050>.
 19. Larin, A.M. Ore mineralisation. In: *Salmi Batholith and Pitkaranta Ore Field in Soviet Karelia* / Haapala I., Ramo O.T., Salonsaari P.T., Eds. Espoo, Finland, University of Helsinki, 1991, pp. 19–34.
 20. Lepokurova, O.E., Ivanova, I.S. Geochemistry of iron in organogenic water of Western Siberia, Russia. *Proceedia Earth Planet. Sci.*, 2014, vol. 10, pp. 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2014.08.068>.
 21. Rose, A.L., Waite T.D. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters. *Mar. Chem.*, 2003, vol. 84, pp. 85–103. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00113-0).
 22. Savichev, O., Soldatova, E., Rudmin, M., Mazurov, A. Geochemical barriers in oligotrophic peat bog (Western Siberia). *Appl. Geochemistry*, 2020, vol. 113, 104519. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104519>.
 23. Soldatova, E., Sidkina, E., Sun, Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water. *E3S Web Conf.*, 2020, vol. 222, 05022. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202022205022>.
 24. Trüstedt, O. Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. *Bull. la Comm. Géologique Finlande*, 1907, vol. 19, pp. 243–244. (in German)