

УРАНОВЫЕ АНОМАЛИИ В СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ, АРКТИКА

© 2020 г. З. И. Слукровский^{a, b, *}, А. В. Гузева^c, В. А. Даувальтер^a, В. Н. Удачин^d, Д. Б. Денисов^a

^aИнститут проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,
мкр. Академгородок, 14а, Апатиты, Мурманская область, 184209 Россия

^bИнститут геологии КарНЦ РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия

^cИнститут озераведения РАН, ул. Севастьянова, 9, Санкт-Петербург, 196105 Россия

^dЮжно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
территория Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская область, 456317 Россия

*e-mail: slukovsky87@gmail.com

Поступила в редакцию 09.02.2020 г.

После доработки 04.04.2020 г.

Принята к публикации 04.04.2020 г.

Установлены аномально высокие концентрации урана, в 100 раз превышающие кларк урана для земной коры, в современных донных отложениях малых озер северной части Мурманской области. Обосновывается, что основное влияние на высокие концентрации урана в донных отложениях озер севера Мурманской области повлиял процесс природной миграции урана из магматических и метаморфических горных пород с урановым оруденением (Лицевский геологический район). Установлена тесная корреляция урана в донных отложениях озер северной части Мурманской области с молибденом и редкоземельными элементами, которые обычно сопутствуют урану в материнских породах. Выявлены основные формы нахождения урана в изученных озерных отложениях. Показано, что значительную роль в аккумуляции этого металла в озерных осадках играет органическое вещество.

Ключевые слова: донные отложения, малые озера, U, миграция элементов, Мурманская область, Арктика

DOI: 10.31857/S0016752520100131

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что донные отложения (ДО) водных объектов, в том числе озер, формируются под воздействием геологических, биологических, физико-химических и других факторов. Самые современные слои ДО водоемов и водотоков, образовавшиеся за последние 100–150 лет, содержат отпечаток деятельности человека (Моисеенко и др., 2000; Escobar et al., 2013), что лучше всего иллюстрируется по аномально высокому накоплению в осадках элементов-загрязнителей (Pb, Cd, Hg, Ni, Cu и др.). Однако в целом химический состав ДО водных объектов в той или иной степени наследует химический состав горных пород и почв водосборной площади, подстилающих изучаемые ДО. В первую очередь, это относится к главным элементам (Si, Ti, Al, Fe, Ca и др.), во вторую – к редким и рассеянным элементам, входящим в виде основных компонентов или примесей в состав первичных минералов (Страховенко, 2011). При наличии рудопроявлений редких и рассеянных элементов в породах водосборной площади в ДО водных объектов могут формиро-

ваться геохимические аномалии. Анализ происхождения таких аномалий в отложениях рек, озер, морей и других водных объектов важен, как с позиций фундаментальных знаний о миграции и аккумуляции химических элементов в геологической среде, так и с практической точки зрения, понимая под этим поиск и разведку новых месторождений полезных ископаемых, в том числе руд различных металлов.

На территории Мурманской области известно большое количество месторождений и рудопроявлений полезных ископаемых, включая апатит, нефелин, слюды, магнетитовые, железистые, медно-никелевые и редкометалльные руды (Козырев и др., 2009; Афанасьев, 2011). Разработка этих месторождений делает Мурманскую область одним из самых экономически привлекательных регионов России. Однако следует отметить, что значительная часть полезных ископаемых области находится в государственном резерве в виде неосвоенного сырья. Чаще всего их добыча нерентабельна в виду различных, в том числе экономических и инфраструктурных, факторов.

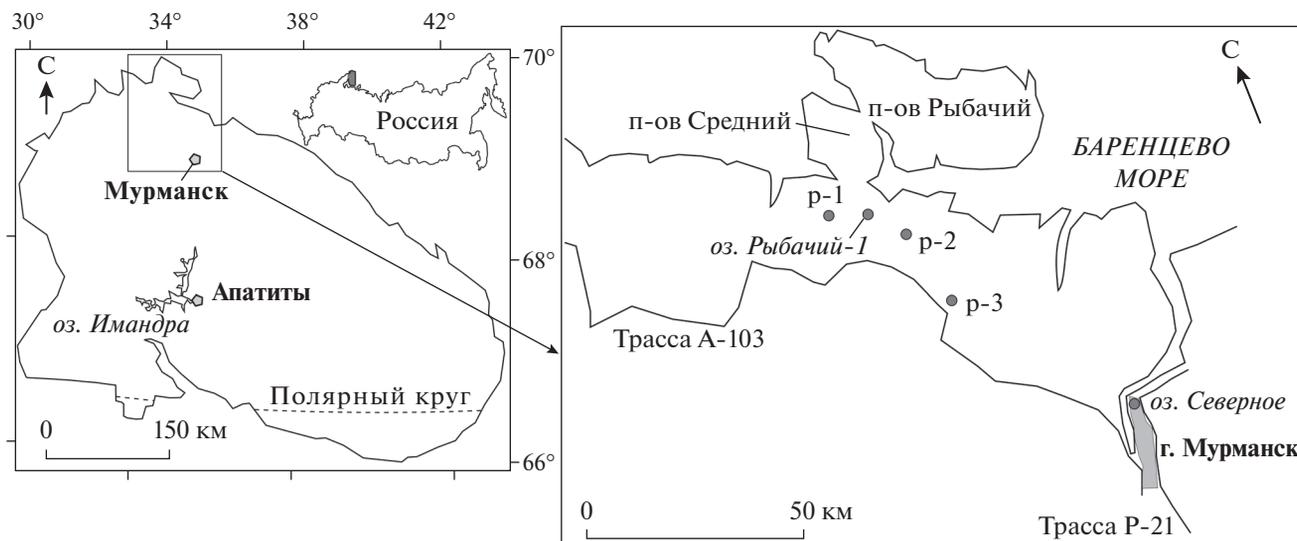


Рис. 1. Карта района исследования. Обозначениями p-1, p-2 и p-3 показаны рудопроявления урана “Скальное”, “Медвежье” и “Озеро Дикое”, соответственно (Савицкий и др., 1995).

К числу таких руд относятся месторождения и рудопроявления урана (U), развитые на севере Мурманской области (Савицкий и др., 1995). Учитывая, что U относится к числу химических элементов, изучение которых в различных средах наиболее важно с экологической и природоохранной точки зрения, то целью данной работы было исследовать накопление этого металла в верхних слоях ДО малых озер северной части Мурманской области вблизи полуострова Рыбачьего (Кольский район) и на территории г. Мурманска (рис. 1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Полевые работы проведены в 2015 и 2019 гг. Выполнен отбор колонок современных ДО двух безымянных озер, которые были обозначены как “оз. Северное” и “оз. Рыбачий-1”, расположенных на территории г. Мурманска и Кольского района Мурманской области, соответственно (рис. 1). Стратифицированные колонки ДО отобраны в наиболее глубоких местах водоемов пробоотборником гравитационного типа с последующим разделением отложений на последовательные слои толщиной от 0.5 до 1 см. В результате были получены колонка ДО оз. Рыбачий-1 длиной 30 см (глубина озера в районе отбора 10 м) и колонка ДО оз. Северного длиной 39 см (глубина озера – 5.7 м).

После отбора пробы высушивали до абсолютно-сухого состояния, измельчали и анализировали на содержание химических элементов, включая U, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Исследовалось,

как валовое содержание U и других элементов, так и различные потенциальные формы нахождения U в вытяжках, полученных реализацией метода последовательных химических экстракций (Ладонин и Карпухин, 2003). Аналитические работы выполнены в ИППЭС КНЦ РАН (г. Апатиты), ИМ УрО РАН (г. Миасс), ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) и ИНОЗ РАН (г. Санкт-Петербург). Статистическая обработка выполнена при помощи программы Microsoft Excel 2019. Для графической иллюстрации результатов использована программа векторной графики Inkscape 0.48.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ICP-MS-анализа ДО исследованных озер установили, что содержание U в современных осадках оз. Рыбачий-1 колеблется от 32 до 207 мг/кг, а оз. Северного – от 77 до 204. Следует отметить, что для обоих водоемов характерны тренды увеличения концентраций этого металла в колонках ДО от верхних слоев к более глубоким (рис. 2). Такая закономерность наблюдается за счет доминирования природных геолого-геохимических факторов при формировании химического состава современных почв или донных отложений (Страховенко, 2011; Иванов, Арбузов, 2019). При этом, по характеру поведения типичных загрязнителей окружающей среды на севере России, в число которых входят Pb, Cd, Sb, Ni, Cu и другие металлы, в изученных современных ДО можно также говорить и о присутствии техногенного влияния на экосистемы водоемов. В частности, отмечается воздействие выбросов местных промышленных предприятий, расположенных в

Мурманской области, а также воздействие дальнего переноса из соседних регионов России и Европы (Даувальтер и др., 2018; Slukovskii et al., 2020).

Среднее содержание U в континентальной земной коре составляет 1.7 мг/кг (Wedepohl, 1995). Таким образом, в ДО оз. Рыбачий-1 отмечается 25–160-кратные превышения кларка U, а в осадках оз. Северного – 59–157-кратные превышения. Аналогичные превышения отмечаются и при сравнении концентраций U в изученных озерах с его средним содержанием в почвах Европы (2.4 мг/кг) и мира (3 мг/кг), ДО малых континентальных озер Сибири (3.1 мг/кг) и ДО малых озер южной части Республики Карелии (1.5 мг/кг) (Страховенко, 2011; Водяницкий и др., 2019; Slukovskii, 2020). С учетом того, что ДО оз. Рыбачий-1, оз. Северного и озер Карелии – это образования одного типа озерного седиментогенеза (сапропели), то налицо уникальные геохимические аномалии U на севере Мурманской области. При этом, согласно расчету критерия Манна–Уитни по данным двух озер (Рыбачий-1 и Северное), содержание U в ДО обоих водоемов находится на одном уровне – полученное эмпирическое значение $U_{эмп}$ (736) находится в зоне незначимости различий между выборками по каждому из озер. Это свидетельствует о едином характере накопления U в колонках изученных ДО.

Согласно исследованиям болотных торфов и ДО озер гумидной зоны северного полушария оба природных геохимических архива могут обильно накапливать U под влиянием подстилающих пород (преимущественно магматического генезиса), обогащенных этим металлом (Водяницкий и др., 2019). В этой связи выделяется даже особый тип поверхностных урановых месторождений, многие из которых связаны с торфяниками. В Европе примеры таких объектов есть на территории Швеции, Финляндии, России и Великобритании (Миронов и др., 2015). Например, в торфянике Масугнсбин, расположенном на севере Швеции вблизи одноименной деревни, содержания U в золе торфа колеблется от 0.04 до 3.1% со средним значением 0.2% (Миронов и др., 2015). В другом регионе Европы, на юге Великобритании, в районе горы Чиллингтон Брук мелкие торфяные залежи обогащены U, максимальное содержание которого в сухом торфе достигает 580 мг/кг. Кроме того, в этом торфе установлены высокие концентрации ряда других элементов (Ni, Co, Ba, Cu и Zn). Очевидно, что аналогичные месторождения U могут быть выявлены и на территории севера России, учитывая большое количество болот и озер, как в Мурманской области, так и в Республике Карелии. Тем более, U-содержащие породы обнаружены в различных районах обоих регио-

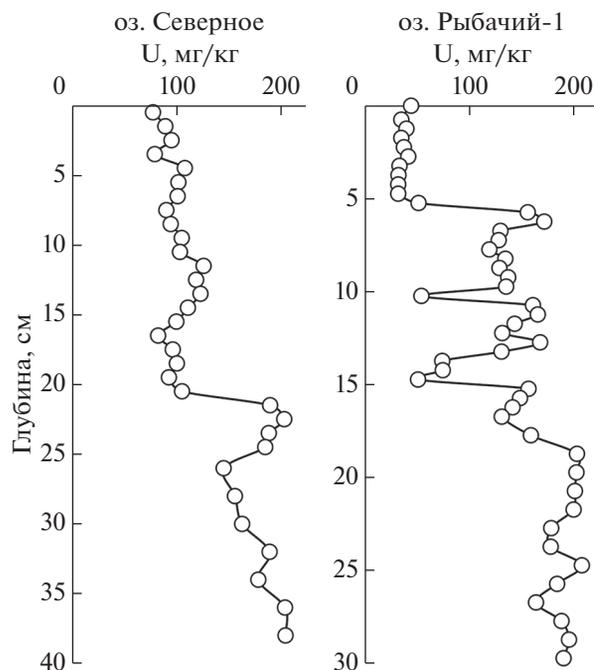


Рис. 2. Вертикальное распределение концентраций U в колонках ДО изученных озер северной части Мурманской области.

нов, включая северную часть Мурманской области (Савицкий и др., 1995; Jernström et al., 2000).

Согласно Савицкому А.В. и др. (1995), в районе расположения обоих изученных малых озер, а также вблизи этого района отмечено одно месторождение U, пять крупных рудопроявлений и около 40 других рудопроявлений этого металла. В целом эта территория обозначена как “Лицевский геологический район”, охватывающий бассейны рек Печенги, Титовки, Западной Лицы, Уры и левых притоков р. Туломы, п-ов Средний и юго-западную часть п-ва Рыбачьего. То есть оз. Рыбачий-1 полностью находится в пределах этого района, а оз. Северное – рядом с ним (вероятно, входит в его неизученную часть). Установлено, что урановая минерализация, разделенная Савицким и его коллегами (1995) на пять разных типов, связана с пегматитовыми гранитами, метасоматитами, включая олигоклазиты и альбититы, и различными терригенными породами. Возраст этих пород варьирует от 300 до 2750 млн лет.

Исследователи Лицевского геологического района выделяют пять типов урановородных минерализаций в обозначенных выше горных породах, каждая из которых имеет свои особенности, включая состав элементов, сопутствующих U и коррелирующих с ним (Савицкий и др., 1995). Например, в породах с редкоземельно-торий-урановым типом оруденения, где содержание U

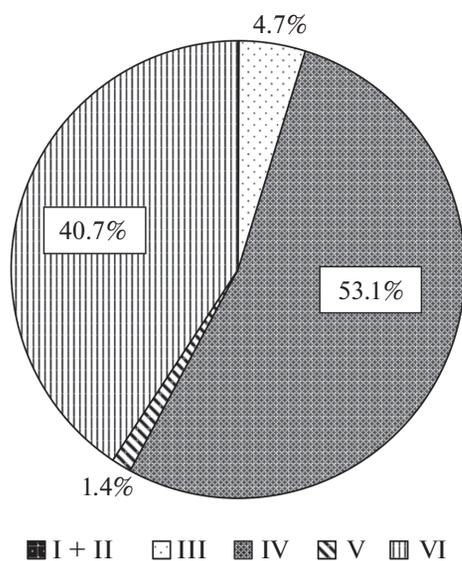


Рис. 3. Соотношение потенциальных форм нахождения U в слое 0–5 см ДО оз. Северного. Примечание: I + II – водорастворимые и потенциально доступные формы, III – специфически сорбированные формы, IV – формы, связанные с органическим веществом, V – формы, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, VI – труднорастворимые (минеральные) фазы.

достигает 0.01%, отмечены повышенные содержания Y, La, Ce, Pb, Mo, Be, Zn, Cu, Sn и Ag. Следует отметить, что Mo и редкоземельные элементы сопутствуют U практически во всех типах изученных урановородных минерализаций. Кроме уже названных элементов, повышенные концентрации в урансодержащих породах района исследования могут иметь Th, V, Au, Li, Ni, Co, Ti, Sr и Cr. Таким образом, вероятно, именно в результате миграции U и ряда других элементов из описанных пород Лицевского района U оказываются обогащены ДО изученных озер Рыбачий-1 и Северное по аналогии с обогащением U торфяников, учитывая, что основу обоих осадочных формаций составляет органическое (гумусовое) вещество.

Отмечено, что в закреплении и аккумуляции U в природных средах, включая органоминеральные образования, велика роль органического вещества, а именно гумусовых кислот (гуминовых и фульвокислот). В первую очередь, эти вещества способствуют выщелачиванию U (преимущественно форме иона U^{6+}) из материнской породы с образованием устойчивых соединений (Li et al., 1980; Водяницкий и др., 2019). В этих соединениях U уже представлен в форме иона со степенью окисления 4+. Процессу восстановления U способствуют металлоредуцирующие микроорганизмы, использующие различные фракции гумусовых кислот в качестве источника энергии (Gu, Chen, 2003). Кроме этого, процесс биоредукции

U^{6+} контролируется и другими, в том числе геохимическими, факторами.

Таким образом, после биоредукции U в торфах и других образованиях может быть как в минеральной форме, так и форме, связанной с органическим веществом (Миронов и др., 2015; Водяницкий и др., 2019). Результаты исследования форм этого металла в ДО оз. Северного показали, что по всей глубине колонки осадков водоема превалирует устойчивая (остаточная) фаза U – от 40 до 70% от валового содержания (рис. 3). Однако, значительное количество этого элемента связано с органическим веществом ДО – от 30 до 50%. Специфически сорбированная фаза составляет всего 3–5%. При этом можно отметить, что U практически отсутствует в водорастворимой и потенциально биодоступной форме, что говорит о его прочном закреплении в веществе осадка. Также невелика роль оксидов/гидроксидов Fe и Mn в связывании U – фаза составляет не более 1.5% от валового содержания элемента по всей глубине колонки. К этому также следует добавить, что U в торфяных месторождениях (вероятно, и в ДО?) почти не сопровождается дочерними продуктами распада, и U-содержащие осадочные формации не отличаются аномалиями радиоактивности (Миронов и др., 2015).

В заключение следует отметить, что дополнительным доказательством связи аномалий U в ДО озер Рыбачий-1 и Северного с породами Лицевского геологического района, содержащими этот металл, служат повышенные по отношению к кларку концентрации Mo в исследуемых осадках (Wedepohl, 1995). Например, в ДО оз. Рыбачий-1 выявлены 2-10-кратные превышения среднего содержания Mo в земной коре, а в ДО оз. Северного – 8-23-кратные превышения кларка. При этом U тесно коррелирует с Mo в ДО обоих озер (рис. 4). Коэффициент корреляции между этими металлами $r = 0.62$ для оз. Рыбачий-1 и $r = 0.69$ для оз. Северного (при $p < 0.01$). Тесная связь между U и Mo отмечается и в торфах, обогащенных U, в разных регионах Севера (Миронов и др., 2015). Кроме того, в ДО оз. Рыбачий-1 отмечается тесная корреляция U с Y и всеми лантаноидами ($r = 0.86–0.90$, при $p < 0.01$), что хорошо согласуется с тем фактом, что в материнских породах района исследования наряду с U отмечены повышенные содержания редкоземельных элементов (Савицкий и др., 1995).

Начатые работы по анализу механизмов миграции и аккумуляции U в ДО озер Мурманской области будут продолжены, как на севере региона (Лицевский геологический район), так и на других территориях. Тем более, что ранее уже отмечались повышенные концентрации U в ДО крупнейших озер Мурманской области Имандра и

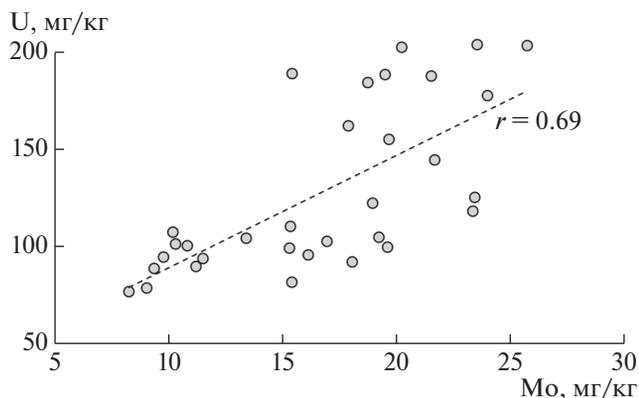


Рис. 4. Соотношение концентраций U и Mo в ДО оз. Северного (г. Мурманск).

Умбозеро и почвах вблизи этих водоемов, расположенных в рядом с Хибинским щелочным массивом, чьи породы также имеют высокие содержания U (Моисеенко и др., 1997; Reimann et al., 1998; Jernström et al., 2000). Так, например, в современных ДО оз. Имандра (рис. 1) концентрации этого металла достигают 17 мг/кг, что в 10 раз выше кларка, а в осадках оз. Умбозеро выявлены аномалии U (до 45 мг/кг), в 26 раз превышающие кларк земной коры (Wedepohl, 1995). При этом в обоих случаях, вероятно, имеет место влияние выбросов горнопромышленных производств на повышенное содержание U в ДО, а не миграция из подстилающих геологических образований, как это происходит в озерах Рыбачий-1 и Северном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлены экстремально высокие (до 207 мг/кг) концентрации U в слоях современных донных отложений двух малых озер, расположенных на севере Мурманской области. Во всех образцах проб выявлено превышение содержания U над кларком земной коры и фоновым уровнем металла для донных отложений и почв. Показано, что доминирующим фактором накопления U в озерных осадках района исследования является миграция металла из материнских пород с установленным урановым оруденением, где содержание U достигает уровня весовых процентов. И в материнских породах, и в современных озерных отложениях выявлена корреляция U с Mo и редкоземельными элементами. Анализ потенциальных форм нахождения U в отложениях одного из озер показал, что в осадках превалирует устойчивая фаза U (до 70% от валового содержания), однако значительное количество металла (от 30 до 50%) связано с органическим веществом отложений.

Авторы выражают крайнюю признательность своим коллегам из ИППЭС КНЦ РАН (Апатиты) П.М. Терентьеву и А.А. Черепанову за помощь в отборе проб донных отложений и аналитикам из ИМ УрО РАН (Миасс) и ИГ КарНЦ РАН (Петрозаводск) за качественно проведенные аналитические работы.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (исследование донных отложений оз. Рыбачий-1) и гранта РНФ № 19-77-10007 (исследование донных отложений оз. Северного и анализ форм нахождения урана).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев Б.В. (2011) Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб.: Роза ветров, 224 с.
- Водяницкий Ю.Н., Гребенкин Н.А., Манахов Д.В., Сашенко А.В., Тюленева В.М. (2019) Положительные аномалии содержания урана в торфяниках гумидной зоны (Обзор). *Почвоведение* 12, 1492-1501.
- Даувальтер В.А., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Удачин В.Н., Филиппова К.А., Борисов А.П. (2018) Реконструкция загрязнения территории полуострова Рыбачий Мурманской области тяжелыми металлами. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН* 15, 441-444.
- Иванов А.Ю., Арбузов С.И. (2019) Геохимия урана и тория в донных отложениях малых искусственных водоемов и озер на территории юга Томской области. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов* 330(4), 136-146.
- Карпов А.В., Владимиров А.Г., Разворотнева Л.И., Кривоногов С.К., Николаева И.В., Мороз Е.Н. (2016) Уран и торий в донных отложениях соленых озер Ишимской степи (Северный Казахстан). *Известия Томского Политехнического Университета* 327(9), 6-17.
- Козырев А.А., Жабин С.В., Чуркин О.Е. (2009) Состояние и потенциал горнопромышленного комплекса Мурманской области. *Вестник МГТУ* 12(4), 591-595.
- Ладонин Д.В., Карпунин М.М. Фракционирование соединений тяжелых металлов в почвах проблемы выбора метода и интерпретации результатов (2003) "Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами". *Материалы 1-й международной геоэкологической конференции, Тула*, 68-73.
- Миронов Ю.Б., Лебедева Г.Б., Пуговкин А.А. (2015) Поверхностные урановые месторождения гумидной климатической зоны земли. *Региональная Геология и Металлогения* 63, 68-76.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. (1997) Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). Апатиты: Изд. Кольск. науч. центра, 127 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П., Каган Л.Я., Ильяшук Е.А. (2000) Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки. *ДАН* 370(1), 115-118.
- Савицкий А.В., Громов А.Ю., Мельников Е.К., Шариков П.И. (1995) Урановое оруденение Лицевского рай-

- она на Кольском полуострове (Россия). *Геология рудных месторождений* **17**(5), 403-416.
- Страховенко В.Д., 2011 Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири. Дис. ... доктора геол.-мин. наук. Новосибирск: Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 306 с.
- Escobar J., Whitmore T.J., Kamenov G.D., Riedinger-Whitmore M.A. (2013) Isotope record of anthropogenic lead pollution in lake sediments of Florida, USA. *J. Paleolimnology* **49**(2), 237-252.
- Gu B., Chen J. (2003) Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(19), 3575-3582.
- Jernström J., Lehto J., Dauvalter V.A., Hatakka A., Leskinen A., Paatero J. (2010) Heavy metals in bottom sediments of Lake Umbozero in Murmansk region, Russia. *Environ. Monit Assess.* (161), 93-105.
- Li W.C., Victor D.M., Chakrabarti L. (1980) Effect of pH and uranium concentration on interaction of uranium(VI) and uranium(IV) with organic ligands in aqueous solutions. *Anal. Chem.* **52**(3), 520-523.
- Reimann C., Åyräs M., Chekushin V. et al. (1998) Environmental geochemical atlas of the central Barents region. Trondheim: Geological Survey of Norway (NGU), 745 p.
- Slukovskii Z.I. (2020) Background concentrations of heavy metals and other chemical elements in the sediments of small lakes in the south of Karelia, Russia. *Вестник МГТУ* **23**(1), 80-92.
- Slukovskii Z., Dauvalter V., Guzeva A., Denisov D., Cherepanov A., Siroezhko E. (2020) The Hydrochemistry and Recent Sediment Geochemistry of Small Lakes of Murmansk, Arctic Zone of Russia. *Water* **12**, 1130.
- Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(7), 1217-1232.