

ФОРМЫ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В РАЙОНЕ ШАХТЫ “МЫШЬЯКОВАЯ” (ПИТКЯРАНТСКИЙ РУДНЫЙ РАЙОН, ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ)

© 2020 г. А. А. Коньшев^а, *, Е. С. Сидкина^а, **, Е. В. Черкасова^а, М. В. Мироненко^а, А. Г. Гридасов^б, А. В. Жилкина^а, И. А. Бугаев^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бТомский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: icelopa@gmail.com

**e-mail: sidkinaes@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.01.2019 г.

После доработки 28.08.2019 г.

Принята к публикации 03.12.2019 г.

Опробованы и проанализированы рудоносные породы и природные воды Питкярантского рудного района (окрестности шахты “Мышьяковая”, Хопунваарское рудное поле). В воде отмечены повышенные значения перманганатной окисляемости, а также превышение относительно ПДК содержания железа, марганца, в пробах воды из “Мышьяковой” шахты – цинка, меди и мышьяка. Термодинамическими расчетами определены формы нахождения Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, As, Ni в водах, при этом учтена возможность образования комплексов металлов с гуминовыми и фульвокислотами. Практически все содержание фульвокислоты расходуется на образование комплекса $Fe(OH)_2Fu^-$. Ni, Cd, Co находятся преимущественно в ионной форме, доля Mn и Zn в ионной форме также значительна.

Ключевые слова: формы миграции, химический состав, поверхностные воды, органическое вещество, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0016752520090058

ВВЕДЕНИЕ

Питкярантский рудный район расположен в Южной Карелии, на северо-восточном берегу Ладожского озера. Значимость изучения химического состава поверхностных вод на данной территории обусловлена тем, что речной сток региона направлен в крупнейший пресный водоем Европы – Ладожское озеро.

Воды озера используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения, в сельском хозяйстве, в озере осуществляется промышленное рыболовство. Расчет форм нахождения элементов необходим для оценки миграционной способности и их токсикологического воздействия на живые организмы. Например, соединения As(V) более токсичны, чем As(III). Ионные формы большинства металлов являются наиболее опасными. При связывании металлов в фульватные и гуматные комплексы их токсический эффект снижается (Моисеенко и др., 2006; Дину, 2015; Крайнов и др., 2004; Варшал, 1994; Линник, 1986).

В Питкярантском рудном районе находятся многочисленные скарновые месторождения и рудопроявления с комплексным Fe-Sn-редкоме-

тально-полиметаллическим и флюоритовым оруденением, известные с XVIII в. и интенсивно эксплуатировавшиеся во второй половине XIX–начале XX в. За весь период эксплуатации скарноворудных образований Питкярантского района было добыто около: 500 т Sn, 7000 т Cu, 60000 т Fe, 11 т Ag и 16 кг Au (Ивашенко, Голубев, 2015).

Все месторождения расположены в узкой полосе, протягивающейся вдоль северо-западного контакта Салминского батолита более чем на 50 км, и приурочены к метакarbonатным горизонтам сортавальской серии, обрамляющей гнейсогранитные купола.

На сегодняшний момент эти объекты не обрабатываются, шахты затоплены водой, отвалы находятся под воздействием атмосферного воздуха и осадков. Через ручьи и небольшие реки вода из шахт и отвалов поступает в Ладожское озеро. В связи с этим детальное изучение химического состава вод является актуальной экологической задачей.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Питкярантский рудный район расположен в юго-восточной части Фенноскандинавского ши-

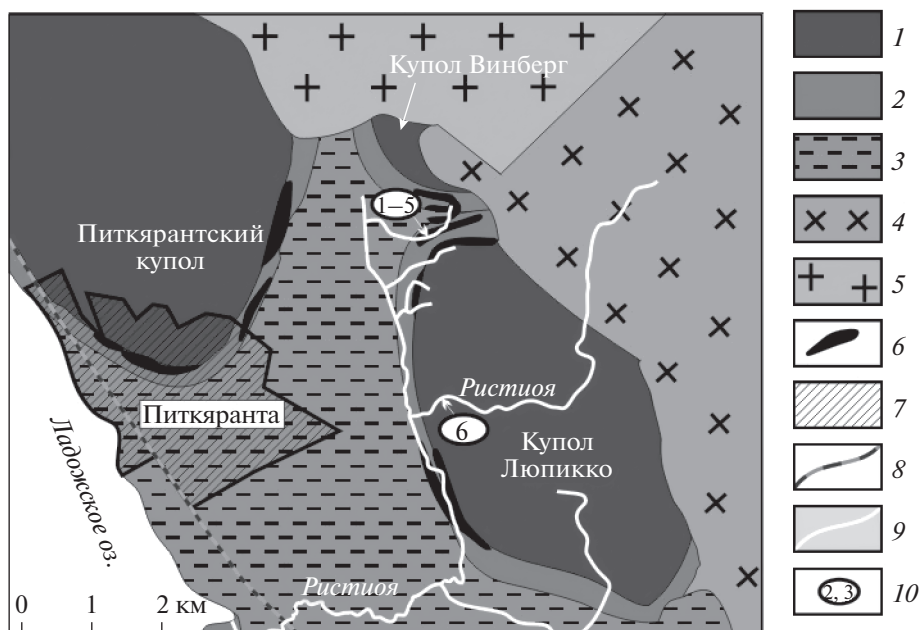


Рис. 1. Карта-схема части Питкярантского рудного района по (Ивашенко, Голубев, 2015; Ларин, 2011), с упрощениями и дополнениями. 1 – гнейсограниты куполов (AR_2-PR_1); 2 – сортавальская серия: амфиболиты, амфиболовые, графитистые и графитсодержащие сланцы, доломитовые и аподолмитовые кальцитовые мраморы и скарны по ним; 3 – ладожская серия: биотит-кварцевые, кварц-полевошпато-биотитовые, местами амфибол- и графитсодержащие сланцы с прослоями роговиков и скарноидов; 4 – биотит-амфиболитовые граниты (граниты рапакиви); 5 – биотитовые крупнозернистые граниты; 6 – скарны, греизенизированные скарны и низкотемпературные метасоматиты по ним с Fe–Cu–Zn–Sn оруденением; 7 – жилые постройки: г. Питкяранта; 8 – железная дорога; 9 – система р. Ристиоя; 10 – точки пробоотбора: 1 – ручей напротив известковой штольни (выше по течению от “мышьяковых” шахт); мышьяковые шахты; 2, 4 – с поверхности и 3, 5 – с глубины 2 м; 6 – р. Ристиоя (точка сравнения).

та, в Карельской зоне Свекокарельской складчатой области. В месте сочленения Свекокарельской складчатой области и Карельского кратона располагается Салминский анортозит-рапакивигранитный батолит, полого погружающийся вдоль своего северо-западного контакта (рис. 1).

Изученная нами территория локализована в пределах Хопунваарского рудного поля, которое расположено между северной оконечностью гнейсо-гранитного купола Люпикко и южной оконечностью небольшого гнейсо-гранитного купола Винберг, в 4 км к востоку от восточной границы г. Питкяранта. С востока метакarbonатные породы сортавальской серии срезаны гранитами Салминского батолита. Выделяется два метакarbonатных горизонта к которым приурочены месторождения: верхний (Пеллинен-Клара) и нижний (Бек-Коскело). Нижняя метакarbonатная толща непосредственно примыкает к гранитоидам и мигматитам куполовидных выступов архейского фундамента. В верхней метакarbonатной толще расположен известковый карьер и “мышьяковые” шахты, являющиеся предметом нашего внимания (рис. 2). В нашей работе используется наравне с историческим названием шахты “Мышьяковая” название “Мышьяковые” шахты, а также

“мышьяковая I и II”, во избежание недоразумений постараемся внести ясность. В работе (Trüstedt, 1907) на плане показана только одна шахта называемая “Мышьяковая”, которая совершенно однозначно привязывается на местности, в нашей работе - это шахта I. Шахте “Мышьяковая” В работе (Valkama et al., 2016) соответствует шахта II в данной работе. Вероятно, шахта “Мышьяковая” II появилась позже публикации монографии (Trüstedt, 1907). В связи с их пространственной близостью и схожестью пород мы их объединяем под одним названием.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В 2017 и 2018 гг. были осуществлены полевые выезды для взятия образцов воды, а также породы с рудной минерализацией из стенки Мышьяковой шахты I.

Пробы воды

Точки отбора проб указаны на рис. 1 и 2. Для анализа на макрокомпоненты пробы были отобраны в пластиковые бутылки объемом 1 литр с

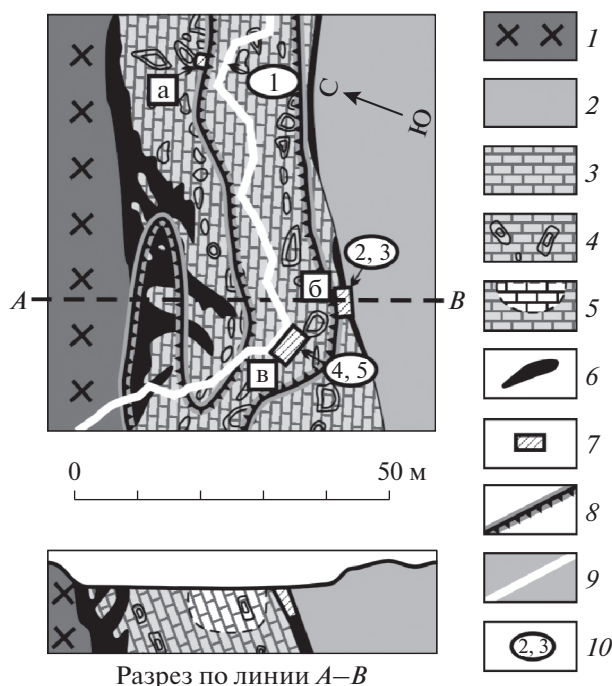


Рис. 2. Геологическая карта и схематический разрез по линии А–В по (Trüstedt, 1907), с упрощениями и дополнениями. 1 – биотит-амфиболитовые граниты (граниты рапакиви); 2 – амфиболиты сортавальской серии; 3 – верхний метакarbonатный горизонт сортавальской серии; 4 – зоны скарнирования; 5 – контур известкового карьера на разрезе; 6 – зоны проявления рудной минерализации; 7 – закрытые горные выработки: а – известковая штольня; б – мышьяковая шахта (шахта 1); в – мышьяковая шахта (шахта 2); 8 – контуры известкового карьера; 9 – ручей; 10 – точки пробоотбора (1–5).

предварительным многократным ополаскиванием тары природной водой. Для анализов методами ICP пробы отбирались в пробирки 15 мл с консервацией 0.45 мл HNO_3 ос. ч. Пробы воды были отфильтрованы при помощи фильтр-шприца с мембраной 0.45 мкм. В лабораторию также была сдана холостая проба с 0.45 мл HNO_3 ос. ч. При пробоотборе анализировались pH, CO_3^{2-} , Fe^{3+} . Пробы были доставлены в лабораторию в течение трех дней после пробоотбора и в это время были в темном месте. Общую S определяли методом ICP AES. Концентрации ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- и величины общей минерализации и перманганатной окисляемости определяли методом титрования. Na^+ и K^+ определялись потенциометрическим методом ионселективными электродами при помощи прибора ЭКОТЕСТ 2000. Содержания As, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Ni, Zn определены методом ICP-MS в лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН. Сводные данные по химическим анализам проб воды приведены в табл. 1.

Поверхностные воды изучаемой территории являются преимущественно гидрокарбонатными магниево-кальциевыми или кальциево-магниевыми с минерализацией от 44.18 до 420.77 мг/дм³ (ультра или умеренно пресная по классификации С.Л. Шварцева), по величине pH в основном около нейтральные.

Образцы породы

Во всех месторождениях Хопунваарского рудного поля наблюдаются схожие минеральные ассоциации, различие между ними состоит только в их пропорциях, которые могут широко варьировать даже в пределах одного рудного тела (Valkama et al., 2016). Руды представлены, главным образом развивающимися по метакarbonатам минералами группы серпентина и гумита, магнетитом, сфалеритом, халькопиритом. Выявлены закономерности распределения рудных элементов (Valkama et al., 2016): в верхнем горизонте сосредоточены богатые Cu руды, с высокими содержаниями Ag и As; в нижнем – преимущественно богатые Fe руды.

В отвалах шахты II по данным (Valkama et al., 2016) наблюдаются руды, богатые, главным образом, Fe, Zn, но также найдены и богатые Cu, максимальные содержания компонентов в отобранных пробах достигают: Fe 36.7 мас. %, Cu 15.2 мас. %, Zn 37.9 мас. %, Sn 2.7 мас. %, As 4.23 мас. %, In 605 ppm, Ag 1770 ppm, Bi 1440 ppm.

В коренной стенке шахты I нами был отобран штупф скарнированных мраморов с рудной минерализацией. При изучении макро и микроэлементного состава твердой пробы применены методы XRF (ИГЕМ РАН), ICP-MS (МГУ), а также методы оптической микроскопии и рентгено-спектрального микроанализа для определения минеральных фаз и их состава.

Минеральный состав образца включает в себя силикаты (мусковит, минералы группы гумита, минералы группы серпентина), оксиды (магнетит, гематит, касситерит, цинкит, шеелит), сульфиды и сульфидарсениды (сфалерит, халькопирит, пирит, молибденит, лёллинит), карбонаты (кальцит, доломит, смитсонит), фосфаты (апатит), фториды (флюорит, флюоборит), самородные (висмут, сера). Также обнаружены минералы висмута, но в связи с их незначительными размерами, выделить различные их виды не удалось.

Кроме описанных нами минеральных разновидностей, другие исследователи (Valkama et al., 2016), также отмечают в отвалах шахты II минералы висмута: эмплектит, виттихенит, висмит, арсениопирит. Присутствуют: станноидит, борнит, ковеллин, дигенит, кубанит, алтаит, галенит, гессит, рокезит, а также неизвестная Cu–Ag–Fe–S фаза.

Таблица 1. Химический состав поверхностных вод, отобранных в районе мышьяковой шахты

| Показатели и компоненты | Номера проб | | | | | |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| pH | 7.53 | 7.25 | 7.22 | 7.24 | 7.39 | 5.82 |
| Тип воды | HCO ₃ Mg-Ca | HCO ₃ Ca-Mg | HCO ₃ Ca-Mg | HCO ₃ Mg-Ca | HCO ₃ Mg-Ca | Cl-HCO ₃ Ca-Na |
| | мг/дм ³ | | | | | |
| ПО, мгО ₂ /дм ³ | 16.56 | 11.20 | 6.32 | 20.13 | 12.68 | 53.09 |
| Минерализация | 226.23 | 287.28 | 420.77 | 140.5 | 175.6 | 44.18 |
| HCO ₃ ⁻ | 147.42 | 211.97 | 314.46 | 86.36 | 111.65 | 15.7 |
| SO ₄ ²⁻ | 11.91 | 5.64 | 6.9 | 6.9 | 13.17 | 4.39 |
| Cl ⁻ | 9.69 | 6.71 | 6.71 | 8.2 | 6.71 | 8.95 |
| Ca ²⁺ | 32.06 | 29.82 | 42.08 | 19.24 | 22.44 | 3.61 |
| Mg ²⁺ | 10.21 | 24.32 | 34.78 | 7.3 | 9.24 | 0.73 |
| Na ⁺ | 12.77 | 4.1 | 10.56 | 6.91 | 7.08 | 10.59 |
| K ⁺ | 2.17 | 4.72 | 5.28 | 5.59 | 5.31 | 0.21 |
| Fe ³⁺ | 0.6 | 1 | 0.6 | 3.5 | 3.5 | 6.5 |
| | мкг/дм ³ | | | | | |
| As | 0.2 | 37.1 | 89.3 | 2 | 4.5 | 0.4 |
| Cd | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.09 | 0.13 | 0.03 |
| Co | 0.24 | 0.14 | 0.17 | 0.65 | 0.98 | 0.25 |
| Cr | 0.03 | 0.06 | 0.41 | 0.13 | 0.25 | 0.29 |
| Cs | 0.08 | 0.04 | 0.03 | 0.08 | 0.07 | 0.04 |
| Cu | 3.86 | 0.92 | 0.46 | 7.35 | 5.53 | 1.86 |
| Mn | 35 | 289 | 952 | 176 | 377 | 38 |
| Ni | 0.61 | 0.25 | 0.52 | 1.11 | 0.66 | 0.5 |
| Zn | 6.3 | 9.04 | 10.1 | 12.4 | 16.1 | 6.29 |

Примечания. Номера проб соответствуют обозначениям на рис. 2. Жирным выделены концентрации, превышающие ПДК (Об утверждении..., 2018).

Термодинамические расчеты

Для расчета форм нахождения металлов в водных растворах база данных Geosheq (Мироненко и др., 2008) была дополнена свободными энергиями образования комплексов металлов с гуминовыми (ГК) и фульвовыми (ФК) кислотами для стандартных условий. Энергии рассчитаны с использованием эффективных констант устойчивости (табл. 2), при этом свободные энергии ГК и ФК приняты равными нулю, а сами ГК и ФК введены в базу данных как новые независимые компоненты. Пересчет данных по перманганатной окисляемости в содержания гуминовых и фульвокислот произведен согласно (Крайнов и др., 1988).

Для оценки форм нахождения металлов рассчитывался равновесный состав многокомпонентных систем, соответствующих химическому составу изучаемых вод, при стандартных температуре и давлении (298.15 К, 1 бар). Система состояла из 21 независимых компонентов: Н, О, С, Са, Mg, Na, К, S, Cl, Fe, As, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Ni, Zn, Fu(ФК) и Hum(ГК). В качестве потенциально возможных твердых фаз были приняты: кальцит, доломит, магнетит, пирит, гетит, гематит, магнезит, арсенопирит, лёллингит, халькозин, халькопирит, малахит, Mn₂O₃, MnO₂, аурипигмент, реальгар, родохрозит, сидерит, смитсонит, сфалерит, тенорит. В водном растворе для металлов, помимо свободных катионов и кисло-

Таблица 2. Эффективные константы комплексообразования катионов с гуминовыми и фульвокислотами (298.15 К, 1 бар), использованные при расчетах

| Комплексная частица | pK | Литературный источник |
|--|-------|---------------------------|
| HFu^- | 4.8 | Красинцева и др., 1982 |
| CaFu^0 | 3.64 | Варшал и др., 1979 |
| CaHum^+ | 3.83 | Липатникова, Гричук, 2011 |
| MgFu^0 | 3.81 | Mantoura et al., 1978 |
| MgHum^+ | 3.67 | Липатникова, Гричук, 2011 |
| MnFu^0 | 4.17 | Mantoura et al., 1978 |
| FeFu^0 | 4.67 | Варшал и др., 1979 |
| FeFu^+ | 7 | Варшал и др., 1975 |
| FeOHFu^0 | 19.5 | Липатникова, Гричук, 2011 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu}^-$ | 29.41 | Липатникова, Гричук, 2011 |
| CoFu^0 | 4.51 | Mantoura et al., 1978 |
| NiFu^0 | 4.98 | Mantoura et al., 1978 |
| NiHum^+ | 3.67 | Липатникова, Гричук, 2011 |
| CuFu^0 | 7.85 | Mantoura et al., 1978 |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Fu}^{2-}$ | 7.74 | Варшал и др., 1983 |
| CuHum^+ | 7.8 | Ernst et al., 1975 |
| ZnFu^0 | 4.83 | Mantoura et al., 1978 |
| ZnHum^+ | 5.19 | Липатникова, Гричук, 2011 |
| CdFu^0 | 4.57 | Mantoura et al., 1978 |
| $\text{Cr}(\text{OH})\text{Fu}^0$ | 6.76 | Кошеева и др., 2007 |
| MnHum^+ | 4.58 | Красинцева и др., 1982 |

род-содержащих анионов, рассматривалась возможность нахождения в виде, гидроксо-, карбонатных, гидрокарбонатных, сульфатных, хлоридных, фульфатных и гуматных комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для воды пробы 6 рассчитано пересыщение по гетиту и MnO_2 . В пробах 1–3 выпадают гетит, MnO_2 и доломит, а для воды проб 4 и 5 рассчитано насыщение для гетита, MnO_2 , доломита и тенорита.

Согласно результатам термодинамических расчетов (табл. 3), макрокомпоненты природных вод кальций и магний присутствуют в ионной форме. Их содержания находятся в пределах 96.03–98.70 и 96.37–98.66 мол. % соответственно.

Содержание железа в исследованных пробах составляет 0.6–6.5 мг/дм³, что значительно превышает ПДК (0.1 для водоемов рыбохозяйственного значения и 0.3 мг/л для хозяйственно-питьевого) (Об утверждении..., 2018). Самое высокое содержание железа и перманганатная окисляемость наблюдается в воде р. Ристиоя (точка сравнения, вода р. Ристиоя не подвержена влиянию выноса вещества из мышьяковых шахт). Высокая концентрация железа в растворе обусловлена образованием устойчивого комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu}^-$ (100 мол. %), который препятствует образованию $\text{Fe}(\text{OH})_3$, тем самым увеличивая миграционную способность железа. Практически все содержание фульвокислоты расходуется на образование гидроксофульватного комплекса с железом. Никель, кадмий, кобальт и цезий находятся в воде преимущественно в ионной форме (99.71–99.82 мол. %). Их содержания не превышают ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения. Марганец также в основном находится в форме свободного иона (98.87–99.45 мол. %), его концентрации значительно превышают ПДК во всех пробах. Цинк присутствует в виде Zn^{2+} (27.8–53.46 мол. %) и ZnOH^+ (44.86–71.07 мол. %), остальные формы имеют явно подчиненное значение. Превышение ПДК по цинку отмечено в 3–5 пробах, в пробе 2 содержание близко к ПДК. Эти пробы отобраны из шахты (с поверхности и с глубины). В пробах 1 (выше по течению ручья) и 6 (проба сравнения, р. Ристиоя) содержание Zn значительно ниже. Вероятно повышенные концентрации цинка в воде шахт обусловлены взаимодействием со смитсонитом и цинкитом, которые были определены при анализе образца, взятого из стенки шахты. Медь в изученных природных водах района в основном находится в виде CuO (до 91.68 мол. %). В пробах с наибольшим содержанием (3.86–7.35 мкг/дм³) эта тенденция наиболее ярко выражена. Наибольшие концентрации меди, обнаруженные в пробах 4–5 (шахта II), связаны вероятно с взаимодействием воды с халькопиритом. Остальная часть меди находится в гуминовом и гидроксокомплексе, а также в ионной форме.

Мышьяк в основном находится в форме HAsO_4^{2-} . Наибольшая концентрация мышьяка обнаружена в пробе 3, отобранной в шахте I на глубине 2 м. Повидимому, с глубины около 2 метров в шахте устанавливается застойный режим и растворенный мышьяк не выносится в ручей.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ химического состава отобранных проб воды показал превышения ПДК по железу, марганцу и перманганатной окисляемости, а в пробах воды из мышьяковых шахт – цинка, меди, мышьяка. Изученный мине-

Таблица 3. Результаты расчетов основных форм миграции химических элементов в природных водах исследуемой территории (мол. %)

| Формы нахождения элементов в растворе | Номера проб | | | | | |
|--|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| CaCl ⁺ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| CaCO _{3,ақ} | 0.97 | 0.21 | 1.45 | 1.08 | 1.84 | 1.05 |
| CaHCO ₃ ⁺ | 0.84 | 0.39 | 1.03 | 0.89 | 1.16 | 0.88 |
| CaSO _{4,ақ} | 1.62 | 0.57 | 1.45 | 0.67 | 0.83 | 0.86 |
| Ca ²⁺ | 96.54 | 98.7 | 96.03 | 97.35 | 96.15 | 97.16 |
| CaHum ⁺ | 0.02 | 0.12 | 0.03 | 0 | 0.01 | 0.04 |
| MgCl ⁺ | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| MgCO _{3,ақ} | 0.43 | 0.09 | 0.65 | 0.49 | 0.83 | 0.48 |
| MgHCO ₃ ⁺ | 0.82 | 0.39 | 1.00 | 0.87 | 1.14 | 0.86 |
| MgOH ⁺ | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 |
| MgSO _{4,ақ} | 2.12 | 0.75 | 1.91 | 0.88 | 1.10 | 1.13 |
| Mg ²⁺ | 96.57 | 98.66 | 96.37 | 97.72 | 96.87 | 97.46 |
| MgHum ⁺ | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0 | 0.01 | 0.03 |
| Fe(OH) ₂ Fu ⁻ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| MnCl ⁺ | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Mn ²⁺ | 98.91 | 98.87 | 99.1 | 99.45 | 99.42 | 99.21 |
| MnO ₄ ²⁻ | 0.02 | 0 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.03 |
| MnOH ⁺ | 0.22 | 0.13 | 0.21 | 0.22 | 0.21 | 0.22 |
| MnSO _{4,ақ} | 0.75 | 0.35 | 0.54 | 0.29 | 0.27 | 0.38 |
| MnHum ⁺ | 0.10 | 0.63 | 0.09 | 0 | 0.04 | 0.15 |
| Cu ²⁺ | 3.34 | 5.55 | 2.30 | 3.29 | 1.90 | 2.99 |
| CuO,ақ | 84.05 | 29.10 | 87.17 | 91.41 | 91.68 | 81.47 |
| CuOH ⁺ | 5.08 | 3.86 | 4.29 | 5.25 | 4.00 | 4.73 |
| CuHum ⁺ | 7.53 | 61.50 | 6.24 | 0.05 | 2.42 | 10.81 |
| ZnO,ақ | 0.67 | 0.21 | 0.87 | 0.71 | 1.01 | 0.70 |
| HZnO ₂ ⁻ | 0.01 | 0 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.01 |
| ZnOH ⁺ | 64.21 | 44.86 | 68.60 | 65.46 | 71.07 | 64.98 |
| Zn ²⁺ | 34.91 | 53.46 | 30.30 | 33.80 | 27.80 | 33.99 |
| ZnCl ⁺ | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| ZnHum ⁺ | 0.19 | 1.45 | 0.20 | 0 | 0.09 | 0.30 |
| CrO ₄ ²⁻ | 97.46 | 94.62 | 97.93 | 97.59 | 98.15 | 97.56 |
| HCrO ₄ ⁻ | 2.54 | 5.38 | 2.07 | 2.41 | 1.85 | 2.44 |
| H ₂ AsO ₄ ⁻ | 4.26 | 8.90 | 3.51 | 4.07 | 3.13 | 4.12 |
| HAsO ₄ ²⁻ | 95.71 | 91.09 | 96.55 | 95.90 | 96.83 | 95.85 |
| AsO ₄ ³⁻ | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.03 |
| Ni ²⁺ | 99.78 | 99.82 | 99.73 | 99.79 | 99.71 | 99.76 |
| NiOH ⁺ | 0.20 | 0.09 | 0.25 | 0.21 | 0.28 | 0.21 |
| NiHum ⁺ | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0 | 0.01 | 0.03 |

ралоогический состав пробы породы из стенки Мышьяковой шахты I дает объяснение повышенным концентрациям металлов в шахтной воде: повышенные концентрации цинка обусловлены взаимодействием воды со смитсонитом и цинкитом, меди – с халькопиритом, мышьяка – с арсенипиритом и лёллингитом. Проведенное термодинамическое моделирование показывает, что практически все содержащееся органическое вещество в воде комплексуетсся с железом, а марганец, никель, кадмий, кобальт, медь, цинк, цезий, хром находятся преимущественно в ионной форме или в неорганических комплексах. Таким образом, можно сделать вывод, что изученный водоток вносит вклад в вынос металлов в воды Ладожского озера из скарнированных пород сортавальской серии. Однако для того, чтобы сделать обоснованное заключение о его значимости, необходимо провести исследование по оценке выщелачивания металлов из пород отвалов и шахт на других рудных объектах данной территории.

Авторы выражают благодарность профессору А.Ю. Бычкову за ценные советы и помощь в проведении исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Варшал Г.М., Инцкирвели И.С., Сироткина И.С., Колосов И.В., Кошечева И.Я. (1975) Об ассоциации фульвокислот в водных растворах. *Геохимия*. (10), 1581-1585.
- Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Сироткина И.С., Велюханова Т.К., Инцкирвели Л.Н., Замокина Н.С. (1979) Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов. *Геохимия*. (4), 598-607.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Дорофеева В.А., Баучидзе Н.С., Касимова О.Г., Махарадзе Г.А. (1983) Изучение химических форм элементов в поверхностных водах. *ЖАХ*. **38**(9), 1590-1600.
- Дину М.И. (2015) Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв. *Геохимия*. (3), 276-288.
- Dinu M.I. (2015) Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley-podzolic soils. *Geochem. Int.* **53**(3), 265-276.
- Ивашенко В.И., Голубев А.И. (2015) Новые аспекты минералогии и металлогении Питкярантского рудного района. *Труды КарНЦ РАН*. (7), 127-148.
- Кошечева И.Я., Хушвахтова С.Д., Левинский В.В., Данилова В.Н., Холин Ю.В. (2007) О взаимодействии хрома(III) с гумусовыми веществами почв, вод, донных осадков *Геохимия*. (2), 208-215.
- Koshcheeva I.Y., Khushvakhtova S.D., Levinskii V.V., Danilova V.N., Kholin Y.V. (2007) Interaction of Cr(III) with the humus acids of soil, water, and bottom sediments. *Geochem. Int.* **45**(2), 178-184.
- Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В., Добровольский Е.В., Соломин Г.А., Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Матвеева Л.И., Лялько В.И., Швеиц В.М. (1988) *Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии*. М.: Недра, 254 с.
- Красинцева В.В., Гричук Д.В., Романова Г.И., Кадукин А.И. (1982) Процессы миграции и формы нахождения химических элементов в поровых водах донных отложений в Ивановском водохранилище. *Геохимия*. (9), 1342-1354.
- Ларин А.М. (2011) *Граниты рапакиви и ассоциирующие породы*. СПб.: Наука, 402 с.
- Линник И.А., Набиванец Б.И. (1986) *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*. Л.: Гидрометиздат, 272 с.
- Липатникова О.А., Гричук Д.В. (2011) Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища. *Вестник Московского Университета Серия 4. Геология*. (2), 51-59.
- Мироненко М.В., Мелихова Т.Ю., Золотов М.Ю., Акинфиев Н.Н. (2008) GEOCHEQ_M – комплекс для термодинамического и кинетического моделирования геохимических процессов. Версия 2008 года. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/mineral-22.pdf. Mironenko M.V., Melikhova T.Yu., Zolotov M.Yu., Akinfiyev N.N., 2008. GEO-CHEQ_M: Program complex for thermodynamic and kinetic modeling of geochemical processes in rock–water–gas systems. Version 2008. *Vestnik Otdelenia Nauk o Zemle RAN*. 1(26).
- Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. (2006) *Расcеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология*. М.: Наука, 261 с.
- Приказ от 13 декабря 2016 г. N 552 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения” (с изменениями на 12 октября 2018 г.).
- Ernst R., Allen H.E., Mancy K.H. (1975) Characteristic of trace metal species and measurements of trace metal stability constants by electrochemical techniques. *Water Res.* (6), 969-979.
- Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. (1978) The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* (6), 387-408.
- Trüstedt O. (1907) Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. *Bull Comm Géol Finlande* no 19. Helsingfors.
- Valkama M., Sundblad K., Cook N.J., Ivashchenko V.I. (2016) Geochemistry and petrology of the indium-bearing polymetallic skarn ores at Pitkäranta, Ladoga Karelia, Russia. *Miner Deposita*. **51**(6), 823-839.