

УДК 556.314

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД КАРЬЕРОВ СТРОИТЕЛЬНОГО КАМНЯ ПИТКЯРАНТСКОГО РАЙОНА (КАРЕЛИЯ)

Сидкина Евгения Сергеевна^{1,2},
SidkinaES@yandex.ru

Торопов Андрей Сергеевич^{3,1},
torop990@gmail.com

Коньшев Артем Александрович^{4,1},
icelopa@gmail.com

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

² Геологический институт РАН,
Россия, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 1.

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, 119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1.

⁴ Карельский научный центр РАН,
Россия, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11.

Актуальность исследования связана с важностью региональной оценки воздействия разработки месторождений строительного камня на природные воды северного Приладожья. Сохранение высокого качества воды Ладожского озера, в площадь водосбора которого входит район исследований, является критически важной задачей ввиду активного использования ресурсов озера в хозяйственно-бытовом и производственном водоснабжении, а также рыболовстве, сельском хозяйстве.

Цель: изучить химический состав и выявить основные особенности поведения химических элементов в природных водах карьеров строительного камня.

Объекты: природные воды и горные породы карьеров строительного камня Питкярантского района Республики Карелия.

Методы. Химический состав природных вод определяли с помощью набора методов: потенциометрическое титрование, ионная хроматография, атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия. Минеральный состав пород определен с помощью рентгеноспектрального анализа и порошковой рентгеновской дифракции. Оценка подвижности химических элементов проводилась по коэффициентам водной миграции (K_x) по А.И. Перельману. Формы нахождения химических элементов в природных водах рассчитаны в программном комплексе HCh.

Результаты. Все изученные воды являются пресными нейтральными или слабощелочными $\text{HCO}_3 \text{ Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3 \text{ Na-Ca}$ или $\text{HCO}_3 \text{ Na-Ca}$. Анализ широкого спектра химических элементов позволил определить, что наибольшей подвижностью в рассматриваемых водах обладают S, Ca, Mg, As, Mo, U, Re. К легко подвижным и подвижным относятся металлы, источниками которых являются сульфидные минералы и полевые шпаты. Согласно термодинамическим расчетам доминирующей формой нахождения Zn, Cd, Ni, Co, Sr, Rb, Ba и Cs является ионная, Cu – карбонатная, а Pb – карбонатная и гидроксильная. Основные формы нахождения U представлены карбонатными комплексами. Вода Ладожского озера отличается от карьерных вод меньшей минерализацией и величиной pH, более низкими содержаниями металлов, для которых в еще большей степени характерно нахождение в ионной форме. Коэффициенты водной миграции в целом схожи во всех изученных пробах, однако профиль K_x для Ладожского озера несколько отличается от карьерных. Это объясняется наложением факторов и процессов, формирующих химический состав вод такого крупного озера. Для карьерных вод характерен рост концентраций некоторых микроэлементов, в особенности U, Li, Mo, Re, с увеличением времени взаимодействия и соотношения порода–вода.

Ключевые слова:

водная миграция, химический состав воды, уран, редкоземельные элементы, формы нахождения, загрязнение, граниты, техногенное воздействие, карьерная добыча, Ладожское озеро.

Введение

Добыча полезных ископаемых карьерным способом влечет за собой серьезные последствия, касающиеся изменения ландшафта территории, загрязнения воздуха, нарушения гидродинамического режима природных вод и, как следствие, их геохимического облика [1–4]. Экологические последствия строительства карьеров активно обсуждаются в научных публикациях, особенно в связи с загрязнением природных вод [5–8 и др.].

Внимание исследователей направлено на изучение геоэкологических последствий разработки месторож-

дений открытым способом в отношении широкого спектра загрязнителей: макрокомпонентов [9], тяжелых металлов [10, 11], редкоземельных элементов [12], естественных радионуклидов [13] и комплекса химических элементов [8, 14].

В условиях разработки месторождений строительного камня особый интерес приобретает изучение перераспределения химических элементов между породами и природными водами Приладожья в связи с угрозой ухудшения качества вод региона. Ладожское озеро – крупнейший природный резервуар пресной воды в Европе. Воды озера используются в хозяй-

ственно-питьевых целях, на производствах, также для промышленного рыболовства. На северо-восточном побережье Ладожского озера расположен Питкярантский район, на территории которого активно ведется разработка месторождений строительного камня. Этот вид техногенной деятельности обуславливает специфику нагрузки на водные объекты района. В связи с этим детальное изучение химического состава природных вод техногенных объектов представляется весьма интересным. Проведенное ранее детальное изучение гранитоидных пород района [15] позволило рассмотреть перераспределение химических элементов между породами и природными водами с помощью расчета коэффициентов водной миграции. Предложенный А.И. Перельманом [16] метод активно используется в настоящее время для решения экологических задач и в поисковых исследованиях на разных территориях [17–20 и др.]. Для полноты исследований мы также рассчитали формы нахождения химических элементов в изучаемых природных водах и рассмотрели особенности поведения редкоземельных элементов.

Отбор проб и аналитические методы исследования

Объектами исследования являются горные породы и природные воды, отобранные из двух разрабатываемых карьеров строительного камня Питкярантского района (рис. 1). Пробоотбор был произведен летом 2021 г. Всего было отобрано 5 проб воды. *Точка 1* – Ладожское озеро (проба взята с глубины 0,2–0,5 м на расстоянии 5 м от берега); *точка 2* – новый эксплуатируемый карьер строительного камня на западе (проба взята из трубы, из которой производится сброс воды); *точка 3* – старый затопленный карьер, в который ведется сброс воды из разрабатываемого карьера (проба взята аналогично Т. 1), *точка 4* – сброс с восточного карьера, *точка 5* – разгрузка подземных вод (проба взята из стенки карьера); *точка 6* – дно карьера. Для идентификации мы условно разделили изучаемые карьеры на западные (старый и новый) и восточный карьеры.

При пробоотборе на месте отбора определены показатели pH и Eh (PH-200, ORP-200, HM Digital соответственно), а также измерено содержание растворенного кислорода (AZ8401, AZ Instruments) и температура воды. Пробы для элементного анализа на точке опробования фильтровали через полиэфирсульфоновые мембраны с размером пор 0,45 мкм в аналитически чистые для масс-спектрального анализа полипропиленовые пробирки объемом 15 мл с добавлением 0,45 мл HNO₃ ос. ч. (Merck). Для анализа компонентов карбонатной системы и хлорид-иона пробы отобраны в бутылки объемом 500 мл, предварительно трижды промытые исследуемой водой.

Содержания Ca, Mg, Na, K, Fe, S определяли методом ICP-AES с помощью плазменного спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific), содержания микроэлементов определены методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Scientific).

Компоненты карбонатного равновесия (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻) определялись методом потенциомет-

рического титрования с использованием высокоточного анализатора Эксперт-001 (ООО Эконикс-Эксперт). Количество Cl⁻ определено методом ионной хроматографии на приборе ICS-3000 (Thermo Scientific).

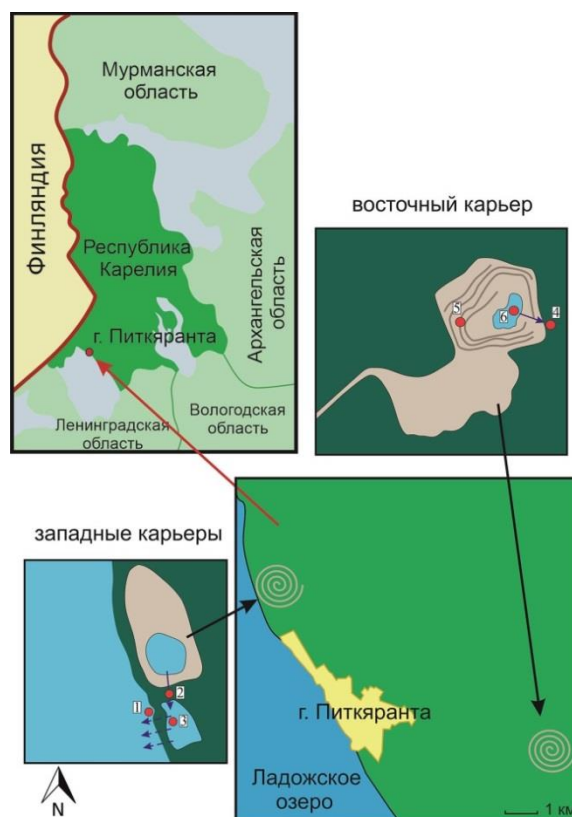


Рис. 1. Схема расположения точек опробования природных вод

Fig. 1. Location of sampling points of natural waters

Минеральный состав пород определен с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan VEGA II LSH с энергодисперсионным анализатором Vega INCA Energy-350. Минеральный состав образцов пород (фракция <1 мм) добываемых строительных материалов изучен методом порошковой рентгеновской дифракции XRD («MiniFlex», Rigaku, Japan).

Для изучения форм нахождения химических элементов в изучаемых водах были проведены термодинамические расчеты. Для расчетов использован программный продукт HCh [21]. HCh активно используется для решения различных геохимических задач [22–25 и др.]. Были рассчитаны равновесные составы в системе, состоящей из 20 химических элементов: O, H, Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Cs, Ba, Pb, U. При настройке модели в нее были включены ионы и комплексы этих элементов. В качестве исходных данных были заданы аналитически определенные составы проб изучаемых природных вод, и далее рассчитаны их равновесные составы. Расчеты проведены при температурах, соответствующих измеренным (от 8 до 20 °C) в системе, открытой к атмосферному воздуху.

Тектоника

Рассматриваемый район расположен в юго-восточной оконечности Раахе-Ладожской зоны – месте сочленения крупных геоблоков – Свекофеннской складчатой области и Карельского кратона, где в основном проявлены субпараллельные тектонические нарушения северо-западного простирания. Некоторые из этих разломов испытывали активацию в верхнем протерозое, образовав Ладожско-Пашскую грабен-синклиналь. Данный район вытянут параллельно основным региональным разломам, в том числе глубокого заложения.

Во время каледонской тектоно-магматической активизации на Европейской платформе для Северного Приладожья отмечаются процессы минералообразования, происходившие (400–460 млн лет) вдоль флюидопроницаемых трещинных зон [26].

В четвертичное время и по современность в Северном Приладожье широко проявлены неотектонические события, с которыми, вероятно, связаны процессы образования рудной сульфидной минерализации по трещинам [27]. В результате изогляциостазии данный блок фундамента испытывает поднятие, обновление трещин и, как следствие, активизацию процессов привноса и выноса компонентов под воздействием атмосферных осадков.

Геологический очерк

Изучаемые объекты расположены в Питкярантском рудном районе – зоне, вытянутой на 50 км вдоль северо-восточной оконечности Ладожского озера [27]. Эта зона характеризуется наличием тонковкрапленной сульфидной минерализации и проявлением метасоматитов по метаосадочным породам [28], обусловленных проявлением посторогенного магматизма, выраженного во внедрении пород анортозит-рапакивигранитного комплекса (далее АРГК) в мезопротерозое 1546–1530 [29]. Массивные граниты, выходящие в АРГК, выходят на поверхность к востоку от купола Люпикко и полого погружаются в сторону береговой линии Ладожского озера, в районе которой резко меняют наклон кровли на крутопадающий [28, 30].

Карьеры расположены в пределах куполов AR_2-PR_1 , сложенных преимущественно гнейсогранитами: западные – в 3 км к северо-западу от города Питкяранта в пределах Питкярантского купола, а восточный – в 4,5 км к юго-востоку в пределах купола Люпикко. На активном карьере в настоящий момент ведётся разработка, поэтому допуск туда затруднён. Для характеристики пород посещён неработающий карьер бутового камня в 1,5 км к востоку от активного, находящийся также в пределах Питкярантского купола. Наблюдаемые породы представлены купольным комплексом пород, включающим в себя главным образом кварц-полевошпат-биотитовые гнейсы, в подчинённом количестве внутрикупольные амфиболиты – метаморфизированные дайковые тела основного состава мощностью от первых десятков см до первых десятков м. Данные породы секутся жилами керамических пегматитов, относимых к этапу

свекофеннской орогении [31] мощностью от первых десятков см до первых м, редко до 10 м. В отвалах карьера также были обнаружены обломки маломощных, до первых см, кварцевых жил с пирит-халькопиритовой минерализацией, их временная позиция неясна. Во всех породах, наблюдаемых на карьере, присутствует редкая тонковкрапленная сульфидная минерализация, представленная пиритом.

Наиболее молодыми породами, наблюдаемыми в данном карьере, являются лейкограниты, представленные субвертикальной дайкой мощностью до 15 см, секущей внутрикупольные амфиболиты. Внутри дайки присутствуют обособления флюорита до 2–3 см в поперечнике, прозрачного цвета с редкими участками лиловой окраски. В зальбандах дайки присутствуют выделения молибденита до 1–2 мм в поперечнике. Также в дайке обнаружены: колумбит, шеелит, сфалерит, тонкие трещины в первые мкм с U-Th-содержащим выполнением и циркон с Zr/Hf отношением 3,9. Подобный гранитный дайковый комплекс с колумбитом и низким Zr/Hf отношением описан в данном районе в пределах Уксинского купола [15] и Люпикко [32].

Мелкие обломки пород (фракция <1 мм), образующиеся при добыче строительного камня на восточном карьере (рис. 2), представлены в основном альбитом и кварцем. Менее 10 % в общей доле диагностированных минералов составляют мусковит, клинохлор, иллит и другие глинистые минералы. В пробе аллювия, приуроченной к зоне сброса воды с восточного карьера, где ранее отмечался существенный вынос урана водами [5], определено соединение урана с формулой $(UO_2)_2(UO_3)_3(SO_4)_2 \cdot 23H_2O$.

По трещинам в породах карьера развиваются тонкие корочки фиолетового флюорита (рис. 3, а). В пределах Питкярантского купола процессы грейзенизации с сопутствующим образованием флюоритовых прожилков проявлены слабее, чем для купола Люпикко [28]. Вероятно, это обусловлено более глубинным положением кровли массивных гранитов АРГК, чем это проявлено для купола Люпикко, где они в пределах карьера строительного камня выходят на поверхность и вскрывается контакт кровли с породами купола.

Главной особенностью карьера строительного камня к юго-востоку от г. Питкяранта является вскрытие апикальной части интрузии топазсодержащих Li-сидерофиллитовых гранитов. В связи с этим на карьере широко распространены метасоматические изменения в гранитных и вмещающих породах. Широко развиты «штокшайдеры» – краевые пегматиты, имеющие площадное распространение в зоне контакта гранитов с вмещающими породами, в которых также проявлены небольшие пегматитовые тела. Флюоритовые прожилки в породах карьера имеют крайне широкое распространение и размеры до первых см в толщину (рис. 3, б). Жилки с флюоритовым выполнением интенсивно окрашены в фиолетово-лиловые оттенки. Более подробно с описанием и составами магматических пород карьера можно ознакомиться в работе [15], а также с геологическим описанием пород карьера в [5].

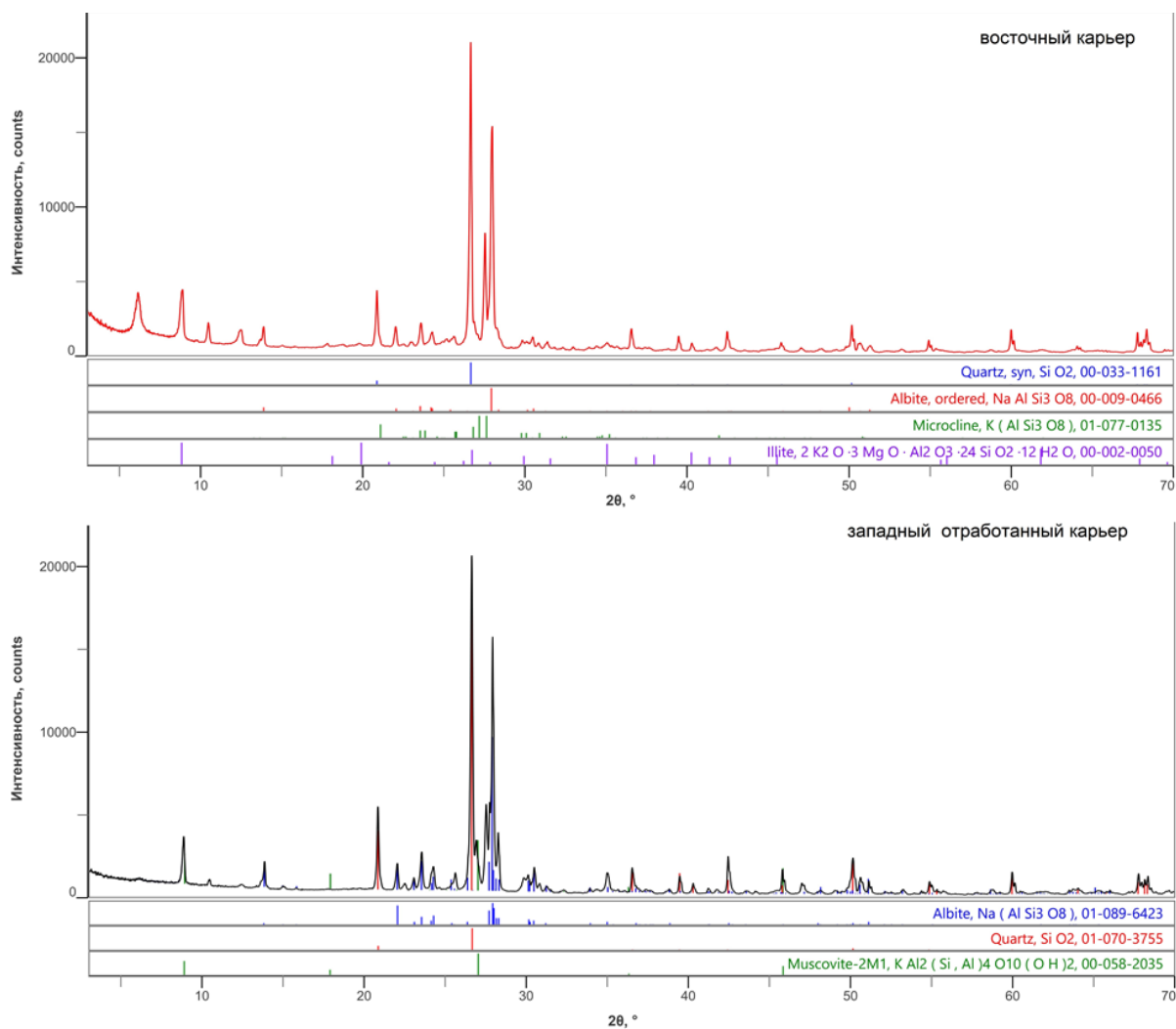


Рис. 2. Дифрактограммы строительного камня во фракции <1 мм, добываемого в карьерах района
Fig. 2. Diffractograms of fine fraction of building stones of mined in studied area quarries

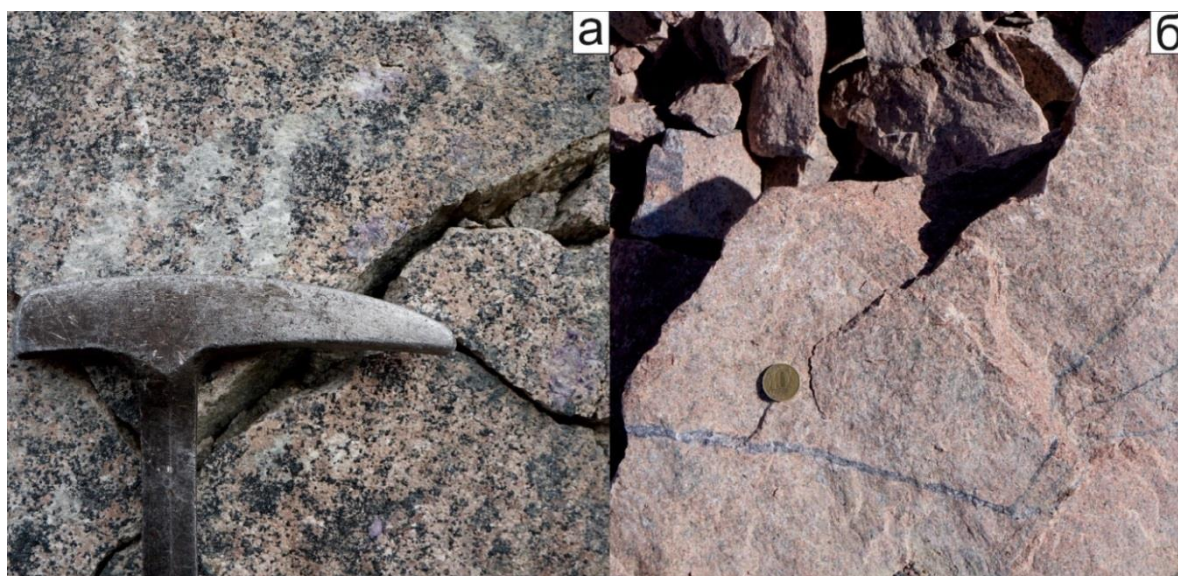


Рис. 3. Породы карьеров строительного камня Питкярانتского района с трещинами, выполненными флюоритом:
 а) субпараллельно плоскости скола, неразработанный карьер в 1,5 км к востоку от западных; б) перпендикулярно плоскости скола, восточный карьер
Fig. 3. Building-stone quarries rocks of the Pitkäranta area with fluorite cracks fillings: а) in the cleavage plane, an undeveloped quarry in 1,5 km to the east from western ones; б) perpendicular, the Eastern quarry

По устному сообщению В.И. Иващенко (Институт геологии Кар НЦ РАН), посещавшему этот карьер на протяжении его разработки, в данном карьере на границе перехода гранитов в штокшайдеры наблюдалась вкрапленная молибденитовая минерализация с кристаллами молибденита до первых см в поперечнике. Отмечалось развитие тонковкрапленного пирита и сфалерита.

В пределах изучаемого района подземные воды приурочены к Балтийскому сложному гидрогеологическому массиву, содержатся в маломощных прерывистых четвертичных отложениях и в верхней трещиноватой зоне кристаллических пород с сезонным типом питания. Подземные воды района ультрапресные и пресные, с минерализацией 50–500 мг/л, по гидрохимическому типу преимущественно гидрокарбонатные кальциевые и

натриевые, реже сульфатно-гидрокарбонатные или хлоридно-гидрокарбонатные [33].

Макрокомпонентный состав исследуемых природных вод

Все изученные воды являются ультрапресными (табл. 1). Наибольшая величина (198 мг/л) минерализации определена в воде старого карьера (Т. 2), наименьшая (47 мг/л) – в воде Ладожского озера (Т. 3). По величине рН изучаемые воды являются нейтральными или слабощелочными. По этому показателю также крайние значения имеют воды, отобранные в тт. 2 и 3. Так, вода Ладожского озера является нейтральной и имеет рН 7,13, а в воде старого карьера измерена наибольшая среди рассматриваемых проб величина рН 7,98.

Таблица 1. Химический состав вод карьеров строительного камня Питкярантского района и Ладожского озера
Table 1. Chemical composition of the building-stone quarries water of the Pitkäranta area and the Lake Ladoga

№ точки Point number	рН, ед./units	Содержание, мг/л Concentration, mg/L										
		TDS	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	Ca	Mg	Na	K	Si
1	7,13	47	3,5	35,6	7,53	4,86	0,11	9,15	2,6	4,2	1,17	0,25
2	7,32	109	3,5	75,6	17,8	13	0,58	21,8	4,8	10,7	2,73	2,23
3	7,98	198	4,2	121,0	56	12,4	0,74	32,8	10,3	20,3	5,33	1,85
4	7,75	145	3,5	105,6	25,1	14	0,94	24,3	5,66	20,5	2,41	2,73
5	7,88	133	5,3	103,5	21,8	11,6	0,68	26,9	5,48	13,5	1,99	4,22
6	7,97	145	3,2	109	26,6	11,5	0,65	23,7	5,57	20,9	2,47	5,77

Примечание: TDS (total dissolved solids) – значение минерализации как сумма концентраций основных катионов и анионов.

Note: Total dissolved solids is the salinity value as a sum of cations and anions concentrations.

В анионном составе во всех изученных пробах преобладает гидрокарбонат-ион, а в катионном – кальций. Воды, отобранные в тт. 1, 3, 5, являются HCO₃ Ca, в Т. 2 – SO₄-HCO₃ Na-Ca и в тт. 4 и 6 – HCO₃ Na-Ca, соответственно (название дано от меньшего к большему от 25 %-экв). Содержание растворенной углекислоты во всех изучаемых водах приблизительно одинаковое (3,5–5,3 мг/л). Количество Si варьирует от 0,25 мг/л в воде Ладожского озера до 5,77 мг/л в пробе, отобранной на дне восточного карьера.

Рассматривая макрокомпонентный состав изучаемых вод, можно сказать, что воды карьеров схожи, а вода Ладожского озера выделяется среди других рассматриваемых проб наименьшими концентрациями макроэлементов и, соответственно, значением минерализации.

Микрокомпонентный состав и коэффициенты водной миграции

Современные аналитические методы позволяют определять широкий спектр микроэлементов в природных водах. Однако в нашем случае содержания некоторых химических элементов оказались ниже их пределов обнаружения (табл. 2). Рассматривая микроэлементный состав изучаемых вод в целом, можно отметить, что в пробе воды из Ладожского озера концентрация большинства элементов ниже, чем в других водных объектах. Пробы воды из старого и нового карьеров, расположенных возле Ладожского озера,

схожи по микроэлементному профилю, но в воде старого карьера концентрации элементов, как правило, выше. Это может быть связано с застойным режимом, то есть более длительным взаимодействием водопорода в поверхностных условиях и испарением. Вода нового карьера менее минерализованная и содержит меньшие концентрации макро- и микроэлементов по сравнению с Т. 3. Эта вода еще не взаимодействовала с дробленной фракцией породы в течение длительного времени и не накопила в своем составе более значительные концентрации химических элементов. Таким образом, на примере 2 и 3 пробы можно продемонстрировать влияние антропогенного воздействия на формирование химического состава природных вод. В данном случае в качестве основных факторов формирования химического состава можно назвать время взаимодействия и соотношение водопорода. Оба эти фактора значительно увеличивают свое влияние в старом карьере по сравнению с новым. Подобная картина наблюдается и при рассмотрении проб 4–6. В 5 пробе, отобранной из стенки карьера, минерализация и содержание химических элементов ниже, чем в 4 и 6. Однако здесь разница не столь очевидна, как при рассмотрении предыдущей пары проб. Вероятно, это связано с более близкими условиями формирования химического состава.

Обращают на себя внимание аномально высокие концентрации в водах карьеров Li, Mo и особенно U. Содержание этих элементов выше кларков поверхностных вод и содержаний в воде Ладожского озера в

десятки и даже сотни раз. Накопление этих элементов в водах связано с высокой способностью к выщелачиванию в слабощелочных растворах с преобладанием гидрокарбонат-иона в анионном составе. Резкое увеличение поверхности взаимодействия пород в результате дробления создает благоприятные условия для накопления элементов. Это наглядно можно рассмотреть на примере Т. 5 с более низкими содержаниями Li, Mo, U по сравнению с Т. 6. Мы предполагаем, что проба, взятая в Т. 5, представляет собой воду, дренирующую породы в условиях естественной трещиноватости, в то время как химический состав воды в Т. 6 является результатом взаимодействия с дробленными породами карьера. Другим вероятным фактором формирования высоких концентраций некоторых химических элементов является время. Данное предположение можно рассмотреть на примере другой пары проб, отобранных в точках 2 и 3. В воде нового карьера содержания Li, Mo и U ниже, чем в старом карьере, где продолжительность взаимодействия с породами была длительнее.

Для оценки миграции химических элементов в изучаемых водах был использован коэффициент водной миграции, который вычисляется по следующей формуле [16]:

$$K_x = (m_x \cdot 100) / (a \cdot n_x),$$

где m_x – содержание химического элемента x в воде (мг/л); a – сумма минеральных веществ, растворенных в воде (мг/л); n_x – содержание элемента x в породе (%). Для расчетов были взяты данные по гнейсогранитам AR₂–PR₁ из [15]. Результаты расчетов представлены в виде графика на рис. 4.

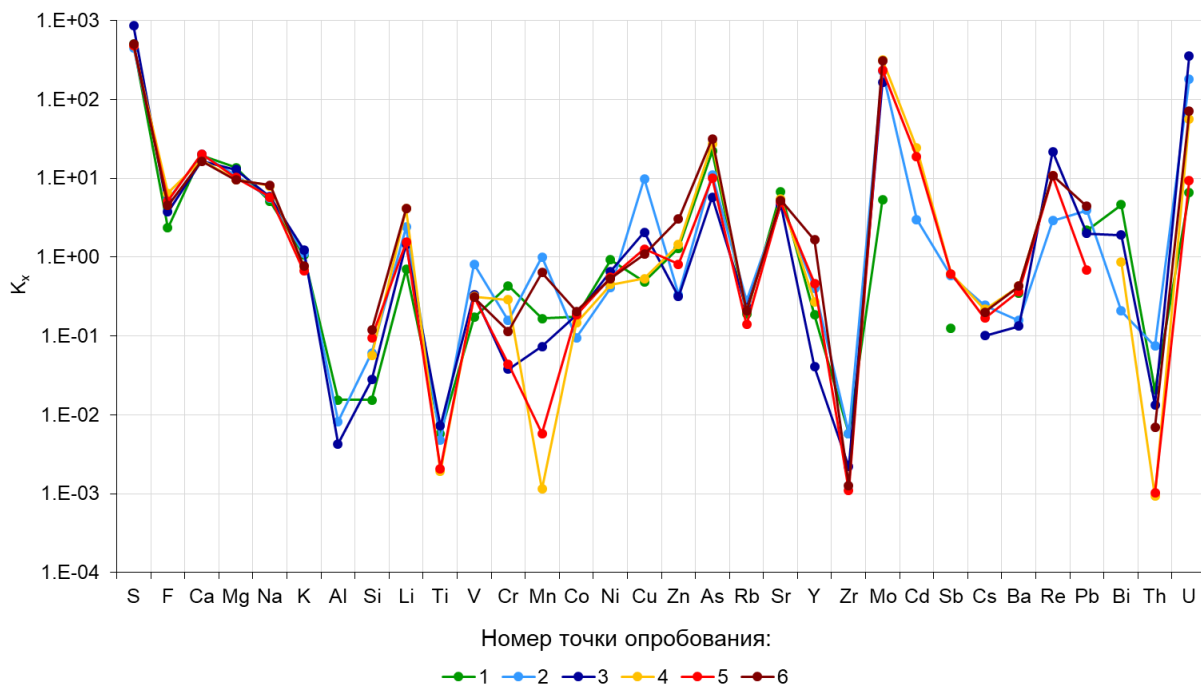


Рис. 4. Значения коэффициента водной миграции некоторых химических элементов в водах карьеров строительного камня Питкярантского района и Ладожского озера

Fig. 4. Coefficient of water migration of chemical elements in natural waters of building stone quarries in the Pitkäranta area and Ladoga Lake

Таблица 2. Содержание микрокомпонентов в водах карьеров строительного камня Питкярантского района и Ладожского озера (мкг/л)

Table 2. Trace elements in water of the building-stone quarries of the Pitkäranta area and the Ladoga Lake (µg/L)

Элемент Element	Точки опробования/Sampling points					
	1	2	3	4	5	6
Li	0,86	6,87	7,56	15,58	5,38	15,60
Ti	0,49	0,93	2,58	0,50	0,50	<ПО
V	0,2	2,18	1,63	1,12	1,02	1,10
Cr	0,38	0,32	0,14	0,78	0,11	0,31
Mn	2,34	32,6	4,37	0,05	0,23	27,5
Co	0,025	0,031	0,11	0,064	0,074	0,089
Ni	0,47	0,48	1,41	0,70	0,79	0,84
Cu	0,23	10,83	4,13	0,78	1,70	1,60
Zn	2,14	1,27	2,2	7,32	3,77	15,4
Ga	<ПО	0,38	0,11	0,03	<ПО	0,063
As	0,31	0,36	0,34	1,19	0,40	1,37
Rb	1,61	5,49	8,11	5,42	3,36	5,39
Sr	49,85	82,36	144	125	104	120
Y	0,13	0,66	0,12	0,59	0,93	3,60
Zr	0,056	0,13	0,09	<ПО	0,030	0,038
Mo	0,2	20,06	25,81	36,94	25,05	35,6
Cd	<ПО	0,013	<ПО	0,14	0,099	<ПО
Sn	<ПО	0,046	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Sb	0,016	0,17	<ПО	0,24	0,22	<ПО
Cs	<ПО	0,056	0,042	0,066	0,047	0,061
Ba	11,57	12,08	18,66	44,02	34,55	44,30
ΣREE	0,54	6,82	4,12	0,59	1,40	4,79
Re	<ПО	0,0022	0,03	0,011	0,010	0,011
Pb	0,034	0,14	0,13	<ПО	0,030	0,21
Bi	0,0087	0,0009	0,015	0,005	<ПО	<ПО
Th	0,025	0,21	0,069	0,0035	0,0035	0,026
U	2,15	137,5	491,9	57,23	8,71	71,9

Примечание/Note: ΣREE – сумма редкоземельных элементов, <ПО – ниже предела обнаружения/ΣREE – sum of Rare Earth Elements, <ПО – below the detection limit.

Рассчитанные коэффициенты водной миграции химических элементов, показанные на рис. 4, с одной стороны демонстрируют схожую геометрию профилей перераспределения, а с другой стороны подчеркивают отличия миграционной активности отдельных элементов. К группе элементов, очень схожих по коэффициенту водной миграции, относятся: S, Ca, Mg, Na, F, Sr, As, Ni, Ba, V, Rb, Co, Th. Чуть больший разброс значений рассматриваемые профили имеют такие элементы, как Mo, U, Li, Cu, Cs, с несколько пониженным значением K_x в воде Ладожского озера. Большой разброс значений коэффициентов водной миграции характерен для Mn, Cr, Cu, Zn, Y, V, Bi.

Степень подвижности химических элементов в изучаемых водах неоднородная (табл. 3). В группу очень подвижных входят S, Ca, Mg и As. Mo и U также относятся к очень подвижным во всех пробах, исключая Ладожское озеро. Re относится к группе очень подвижных в Т. 3 – 6, а Cd – в тт. 4, 5. Na, F, Sr входят в группу легкоподвижных элементов. Li относится к легко подвижным во всех пробах кроме воды Ладожского озера, где Li относится к группе подвижных элементов. Cu, Zn, Pb, K, Y, Bi входят в группы легкоподвижных или подвижных элементов. К подвижным во всех пробах относятся Ni, Ba, V, Rb, Co, во всех пробах кроме Ладожского озера – Cs. К слабоподвижным относится Th, Ti и Si – во всех пробах кроме Т. 6.

Таблица 3. Степень подвижности химических элементов в изучаемых природных водах

Table 3. Mobility degree of chemical elements in studied waters

Подвижность химических элементов Element mobility grade	Номер точки опробования Sampling points					
	1	2	3	4	5	6
Очень подвижные Highly mobile	S, Ca, Mg, As					
				Mo, U Re Cd		
Легкоподвижные Readily mobile	F, Na, Sr					
			Pb, K U, Mo, Zn, Bi	Cd, Re, Cu	Li Bi, Cu	Zn Cu
Подвижные Mobile	Ni, Ba, V, Rb, Co					
					Cs K	
Слабоподвижные Low mobile	Th					
	Ti, Si					
		Zr, Al				
	Mn					
			Y, Cr		Cr, Zr	Zr

Обобщая результаты расчетов коэффициентов водной миграции химических элементов, можно резюмировать, что наибольшие отличия в подвижности химических элементов отмечены в Ладожском озере. Это абсолютно закономерно, поскольку Ладожское озеро является крупным водоемом с большой площадью водосбора и многочисленным числом процессов

и факторов, влияющих на формирование химического состава озера.

Источником Mo и Re является молибденит, для которого характерно образование мелких фракций при дроблении ввиду его мягкости. Как уже обсуждалось выше, взаимодействие воды с мелкой фракцией пород является одним из важнейших факторов формирования высоких концентраций химических элементов в растворах. Кроме этого, Mo и Re не образуют собственных минеральных фаз, поэтому, попадая в природные воды при растворении молибденита, они имеют способность накапливаться. В совокупности эти факторы обуславливают очень высокую миграционную способность Mo и Re в изучаемых водах.

В группу легкоподвижных и подвижных входят рудные элементы Cu, Pb, Zn, Cd, Bi, Ni и Co, источником которых являются преимущественно сульфидные минералы. Многие из этих элементов способны перетлагаться в виде вторичных минеральных фаз (например, цинкит, тенорит и карбонаты) [3, 5] либо могут удаляться из раствора посредством механизма сорбции. Полевые шпаты являются источником Sr, Cs, Ba, Rb, которые в изучаемых водах относятся к легкоподвижным и подвижным.

К группе слабоподвижных относятся химические элементы труднорастворимых минералов (например, циркон, кварц).

Формы нахождения химических элементов в изучаемых природных водах

Основные катионы, а также Li, Rb, Sr, Cs, Ba, Cd, Co, Mn, Ni находятся в ионной форме. Такое поведение вполне закономерно, поскольку в маломинерализованных водах катионогенные элементы, как правило, находятся в форме простых ионов [34–36 и др.]. Доля ионной формы для Na, K, Li, Rb и Cs во всех изученных пробах >99 %. Для основных катионов Ca и Mg доля простой ионной формы также резко доминирует (>94 и 92 % для Ca^{2+} и Mg^{2+} , соответственно). Вторыми по распространенности формами нахождения Ca и Mg являются сульфатные, доли которых наиболее велики в водах старого карьера, где определено наивысшее содержание SO_4^{2-} (табл. 1). В этой пробе содержание $CaSO_4^0$ и $MgSO_4^0$ составляет 3,4 и 5,6 %, соответственно. Доли $CaHCO_3^-$ и $MgHCO_3^-$ не превышают 1,5 %. Процентное содержание доли Ba^{2+} также высоко (более 98,5 % в каждой пробе), остальная часть приходится на $BaHCO_3^-$. Формы нахождения Mo также не отличаются разнообразием. Более 99 % находится в форме MoO_4^{2-} . Основной формой нахождения Mo является MoO_4^{2-} (>99,9 %), что весьма характерно для природных вод [37–40]. Доминирующей формой Cr является CrO^+ (от 94 до 99 %). Подчиненное значение имеет форма $CrOH^{2+}$ (от 1 до 6 %).

Кадмий, как и основные катионогенные элементы, находится преимущественно в форме Cd^{2+} . При наиболее высоких величинах pH (Т. 3 и 6) отмечается увеличение роли $CdCO_3^0$ до 9 %. Подчиненное значение имеют сульфатная и хлоридная формы (рис. 5).

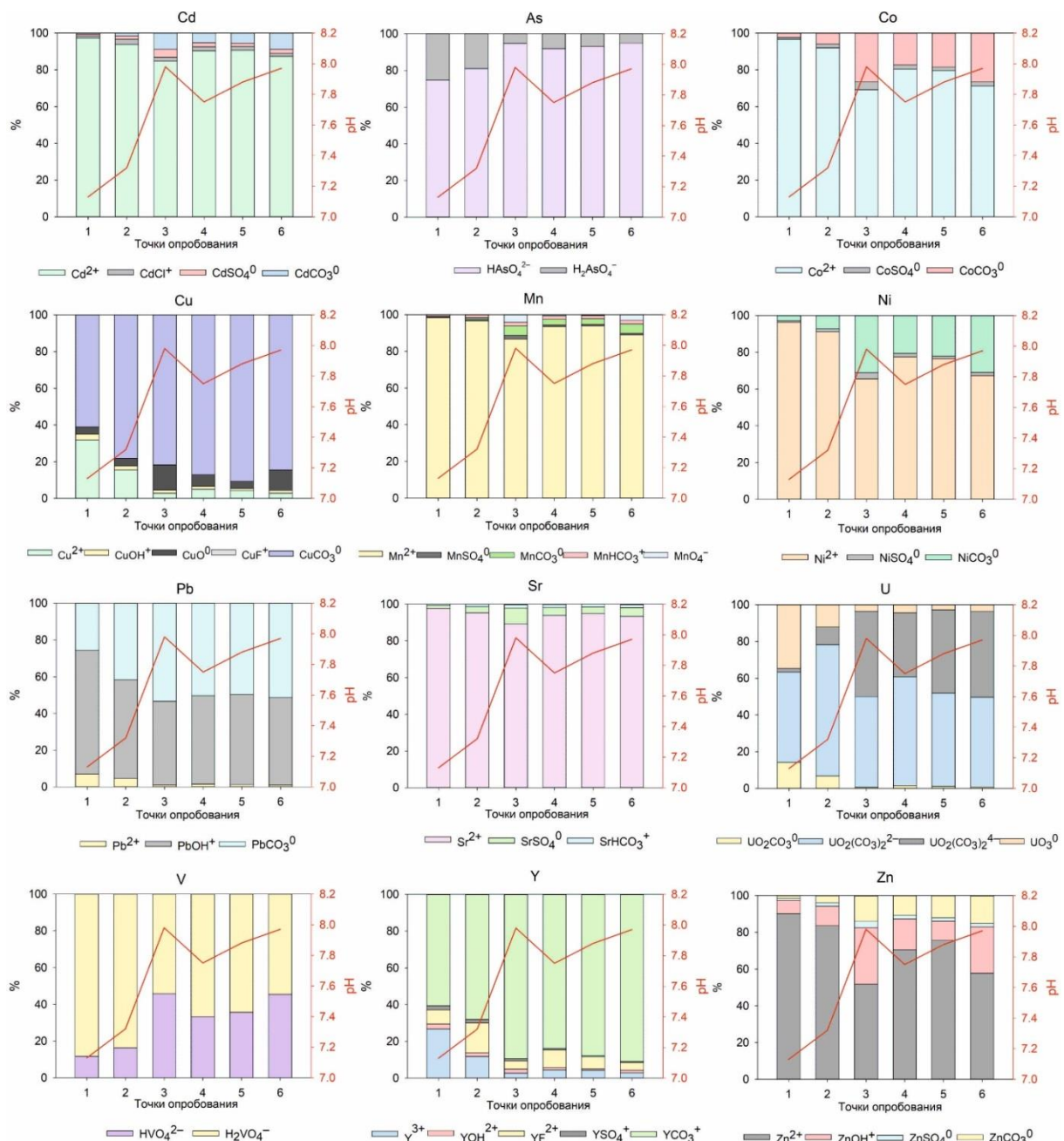


Рис. 5. Формы нахождения некоторых химических элементов (показаны формы с содержанием более 1 мол. %) **Fig. 5.** Speciation of studied chemical elements (>1 mol. % are shown)

Для As характерны две основные формы нахождения (рис. 5): HAsO_4^{2-} (75–95 %) и H_2AsO_4^- (5–15 %). Максимальные содержания HAsO_4^{2-} отмечены в пробах с наибольшей величиной pH. Эти формы нахождения характерны для As в изучаемых Eh-pH условиях [35].

Распределение по формам Co (рис. 5) в целом похоже на поведение Cd. Однако здесь доминирование ионной формы проявлено не столь ярко (70–96 %), а значимость карбонатной формы в пробах с наивысшей величиной pH выше (около 27 %). Соотношение форм нахождения Ni повторяет распределение по формам Co. Доля карбонатной формы в распределении Ni еще несколько выше в пробах с высоким pH (до 31 %).

Поскольку Si является хорошим комплексообразователем [35], доля комплексных форм для нее значительно выше. Основной формой нахождения для Si является SiCO_3^0 (61–91 %). Преобладание этой формы было также рассчитано в сточных коммунальных и болотных водах в Западной Сибири [41]. В воде Ладожского озера значительна доля ионной формы Si (32 %). Также для Si характерна форма SiO^0 , хотя и в подчиненном значении (4–14 %).

Несколько более разнообразно распределение по формам Mn. Преобладающей формой также является ионная Mn^{2+} (87–98 %). При уменьшении pH доля простой ионной формы резко доминирует. Кроме нее присутствуют MnCO_3^0 (0,4–5 %), MnHCO_3^- (0,8–2 %), MnSO_4^0 (0,4–2 %), MnO_4^- (3–4 %).

Распределение Sr в целом повторяет формы основных макрокомпонентов: Sr^{2+} (89–98 %), SrSO_4^0 (2–9 %), SrHCO_3^+ (0,7–2 %). Такое распределение Sr по формам нахождения вполне характерно для пресных природных вод [35, 42].

Основными формами нахождения Pb являются PbOH^+ (45,5–67 %) и PbCO_3^0 (25–53 %). Ионная форма имеет небольшое значение (до 7 %).

Преобладающей формой нахождения для Y является карбонатная YCO_3^+ (60–91 %), что весьма характерно для него и других редкоземельных элементов [43–45]. В воде Ладожского озера большое значение также имеет ионная форма Y^{3+} (27 %). Кроме этого, заметное значение имеет фторидный комплекс YF^{2+} (до 16 % в Т. 2). При этом наибольшее значение этот комплекс имеет в воде нового карьера, в которой относительно высокое содержание F^- при низком HCO_3^- .

Доминирующей формой Zn является ионная Zn^{2+} . С увеличением значения pH возрастает роль карбонатных и гидроксокомплексов, доля сульфатных комплексов цинка практически не изменялась в пределах варьирования гидрохимических показателей изученных природных вод. Доля гидратированного иона ZnOH^+ , вероятно, не зависит от концентрации металла, но напрямую коррелирует с pH [46].

Согласно расчетам, U преимущественно находится в форме уранил-карбонатных комплексов (UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), что является весьма характерным для пресных вод с преобладанием гидрокарбонат иона [47–50]. В воде Ладожского озера при более низкой величине pH и невысоком содержании карбонат-иона несколько большее значение приобретает комплекс UO_3^0 (35 %).

Можно отметить, что в целом для воды Ладожского озера с наименьшей минерализацией и величиной pH среди рассмотренных проб характерны более высокие доли ионной формы металлов, в том числе и токсичных (Cd, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Pb). С увеличением pH растет значение карбонатных форм металлов. Заметные значения сульфатных комплексов рассчитаны для Cd, Co, Mn, Ni, Sr, Zn. Наибольший вклад в распределение металлов по формам сульфатные комплексы вносят в пробе 3 с наибольшим содержанием сульфат-иона.

Спектр редкоземельных элементов (РЗЭ) вод Ладожского озера, а также карьерных вод и зоны питания существенно различаются между собой (рис. 6). В целом нормированный спектр редких земель в воде может не только довольно информативно показывать процессы происхождения и эволюции вод [52, 53], но и отражать условия гидрогенного образования месторождений, природу накопления РЗЭ и роль определенных вмещающих пород в формировании редкометального оруденения [54]. В водах Ладожского озера (Т. 1) нормированный спектр незаконномерный и явно несет в себе следы проявления двух и более невязанных процессов. Озеро является крупнейшим водосборным бассейном, где проявляется комплекс гипергенных процессов. В Ладоге отмечается слабая цериевая аномалия и отсутствие европиевого максимума, характерного для водоемов, где завершена вы-

нос Eu в процессе вымывания из вмещающих пород и почв [55]. Отношение $(\text{La}/\text{Yb})_N$ для точки Т. 1 составило 10,4. Пробы воды Т. 2, 3, приуроченные к западным карьерам, имеют самые высокие лантани-иттербиевые отношения – 144 и 95, соответственно, то есть значительно обогащены иттриевой группой РЗЭ. При этом воды сброса с нового карьера дополнительно имеют явное обогащение по последней тетраде Er-Lu. Вода, отобранная из стенки восточного карьера, имеет монотонный нормированный спектр с $(\text{La}/\text{Yb})_N=1,6$, что можно считать легким обогащением по тяжелым РЗЭ в сравнении с Ладогой как региональным репером. Форма спектра РЗЭ максимально близка к гнейсогранитам, которые дренируются этими водами. Источником более интенсивного накопления тяжелых РЗЭ в водах, отобранных со дна восточного карьера (Т. 6), являются, вероятно, гидротермально измененные Li-сидерофиллитовые граниты, прорывающие гнейсогранитовый купол. Вода водоема, образованного в результате откачки из восточного карьера (Т. 4), также несет следы обогащения группой тяжелых РЗЭ ($(\text{La}/\text{Yb})_N=0,77$), однако большая часть трехвалентных лантаноидов высаживается при застойном режиме водоема и формируется европиевый максимум, который не постоянен по сезонам и зависит от объемов откачки из карьера. Так, например, в 2019 г. сумма РЗЭ в данной точке была выше в 4,2 раза, а содержание Eu – всего в 1,5 раза, чем в 2021 г. Таким образом, спектр РЗЭ в рассмотренных объектах действительно очень точно отражал состав пород, с которыми взаимодействовали водные растворы. Однако если не учитывать сезонную динамику гидрологического режима, химические свойства разновалентных лантаноидов и наложение разнонаправленных природных процессов, то можно неверно трактовать полученные результаты.

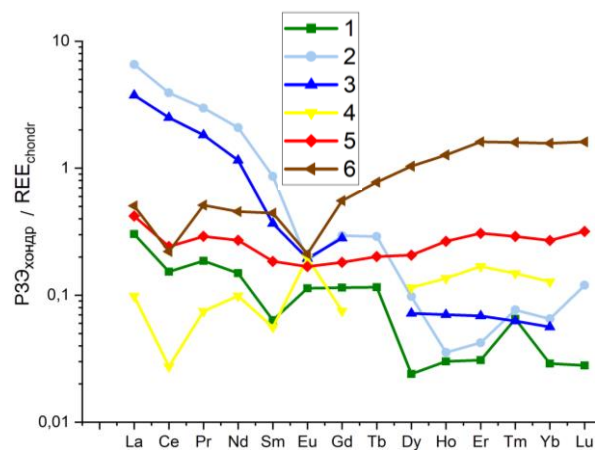


Рис. 6. Нормированные на хондрит [51] спектры редкоземельных элементов в изученных природных водах

Fig. 6. Chondrite-normalized by [51] spectra of Rare Earth Elements in studied natural waters

Заключение

Резюмируя вышесказанное, отметим, что изученные воды карьеров и Ладожского озера являются пресными, по величине pH нейтральными или слабощелоч-

ными, по химическому составу HCO_3Ca , $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{Na-Ca}$ или $\text{HCO}_3\text{Na-Ca}$. Для карьерных вод характерно накопление микроэлементов с увеличением времени взаимодействия и соотношения порода–вода. Наиболее ярко это проявилось для Li, Mo, U и Re. Согласно расчетам коэффициентов водной миграции Mo, U, Re в карьерных водах относятся к группе очень подвижных, а Li – легкоподвижных. Элементы, источниками которых являются сульфидные минералы, входят в группу легкоподвижных или подвижных. Согласно термодинамическим расчетам в воде Zn, Cd, Ni, Co находятся преимущественно в ионной форме, Cu – в карбонатной, а Pb – в карбонатной и гидроксильной. Для Sr, Rb, Ba и Cs, источниками которых являются полевые шпаты, также характерна ионная форма. Для U в изученных природных водах характерно преобладание форм карбонатных комплексов переменного состава.

Воды, дренирующие карьеры по добыче строительного камня, по нормированному спектру РЗЭ наследуют особенности пород, с которыми они взаимодействуют. Показано, что воды западных карьеров активно выносят иттриевую группу редких земель из добываемых пород, а воды, дренирующие восточный карьер,

обогащены тяжелой группой РЗЭ. В летний период в карьерных водах может концентрироваться Eu.

Расположение изученных карьеров в непосредственной близости к Ладожскому озеру требует строгого контроля геоэкологической обстановки горнодобывающих объектов. Такие элементы, как Mo, U и Re, могут выступить специфичными индикаторами воздействия добычи строительного сырья ввиду их высокой миграционной активности.

Часть аналитических исследований проб природных вод и первичная обработка данных выполнены при финансовой поддержке ГЕОХИ РАН. Анализ гидрогеохимических особенностей, включая расчет форм нахождения и анализ миграционной способности химических элементов, выполнен в рамках гранта РФФИ № 22-77-10011. Поведение радиоактивных элементов исследовано при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60030. Изучение особенностей минерального состава дайки лейкогранитов выполнено в рамках Госзадания ИГ КарНЦ РАН. Авторы также благодарят Юрия Всеволодовича Шварова за возможность использования НСн, Ирину Николаевну Громяк и Дениса Николаевича Догадкина за помощь в проведении химического анализа воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Environmental impact of quarries on natural resources in Lebanon / T. Darwish, C. Khater, I. Jomaa, R. Stehouwer, A. Shaban, M. Hamzé // Land Degradation and Development. – 2011. – V. 22. – № 3. – P. 345–358.
2. Сухорукова А.Ф. Гидрогеологические условия разработки и гидрогеохимия дренажных вод гранитного карьера Борок // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 209–218.
3. Modeling changes in the composition of river water with discharged wastewater: a case study in NW Russia / A.I. Malov, E.S. Sidkina, M.V. Mironenko, A.S. Tyshov, E.V. Cherkasova // Water. – 2022. – V. 14. – P. 165. URL: <https://doi.org/10.3390/w14020165> (дата обращения 15.11.2022).
4. Ozelcik M. Comparison of the environmental impact and production cost rates of aggregates produced from stream deposits and crushed rock quarries (Boğaçay Basin/Antalya/Turkey) // Geohertage. – 2022. – V. 14. – P. 18. DOI: 10.1007/s12371-022-00659-y
5. Особенности поведения химических элементов в системе вода–порода района разрабатываемого карьера бутового камня в Питкярантском рудном районе (Карелия) / А.А. Кобышев, Е.С. Сидкина, Е.А. Солдатова, Д.Н. Догадкин, И.Н. Громяк // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 7–19.
6. Groundwater monitoring of an open-pit limestone quarry: groundwater characteristics, evolution and their connections to rock slopes / K.E. Eang, T. Igarashi, R. Fujinaga, M. Kondo, C.B. Tabein // Environmental Monitoring Assessment. – 2018. – V. 190. – № 4. – P. 193. DOI: 10.1007/s10661-018-6561-2
7. Mayes W.M., Large A.R.G., Younger P.L. The impact of pumped water from a de-watered Magnesian limestone quarry on an adjacent wetland: Thrislington, County Durham, UK // Environmental Pollution. – 2005. – V. 138. – № 3. – P. 443–454.
8. Risk assessment of the anthropogenic activities (quarrying) and heavy metal profile in mining environment / I.G. Nwovu, I. Oluka, O.N. Omaka, O.A. Oje // Environmental Monitoring and Assessment. – 2021. – V. 193. – P. 417.
9. Hydrochemical characterization of abandoned quarry and mine water for domestic and irrigation uses in Abakaliki, southeast Nigeria / M.O. Eyankware, P.N. Obasi, O.O. Omo-Irabor, O.C. Akakuru // Modeling Earth Systems and Environment. – 2020. – V. 6. – P. 2465–2485. URL: <https://doi.org/10.1007/s40808-020-00827-5> (дата обращения 15.11.2022).
10. Contamination level, source identification and health risk assessment of potentially toxic elements in drinking water sources of mining and non-mining areas of Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan / Z.I. Bhatti, M. Ishtiaq, S.A. Khan, J. Nawab, J. Ghani, Z. Ullah, S. Khan, S.A. Baig, I. Muhammad, Z.U. Din, A. Khan // Journal of Water and Health. – 2022. – V. 20. – P. 1343–1363. URL: <https://doi.org/10.2166/WH.2022.087> (дата обращения 15.11.2022).
11. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment / Z. Li, Z. Ma, T.J. van der Kuijp, Z. Yuan, L. Huang // Science of the Total Environment. – 2014. – V. 20468–469. – P. 843–853. URL: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.08.090> (дата обращения 15.11.2022).
12. Migration of rare earth elements in the topsoil of abandoned mines under rainfall leaching / H. Chen, Z. Chen, Z. Chen, H. Chen, X. Ou // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – V. 328. – P. 1189–1198. URL: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07741-9> (дата обращения 15.11.2022).
13. Geological interactions and radio-chemical risks of primordial radionuclides ^{40}K , ^{226}Ra , and ^{232}Th in soil and groundwater from potential radioactive waste disposal site in Ghana / E. Akortia, E.T. Glover, M. Nyarku, A.M.A. Dawood, P. Essel, E.O. Sarfo // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – V. 328. – P. 577–589. URL: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07675-2> (дата обращения 15.11.2022).
14. Sikakwe G.U., Anam G., Paumo B.U. Risk assessment of potentially toxic elements in stream sediments around granite quarries, barite mines, and cultivation areas, Southeastern Nigeria // Environmental Monitoring and Assessment. – 2021. – V. 193. – № 709. URL: <https://doi.org/10.1007/S10661-021-09496-Y> (дата обращения 15.11.2022).
15. Кобышев А.А., Чевычелов В.Ю., Шаповалов Ю.Б. Два типа высокодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита, Южная Карелия // Геохимия 2020. – Т. 65. – № 1. – С. 14–30. DOI: 10.31857/S0016752520010070
16. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 152 с.
17. Химический состав малых водотоков Кугдинского массива и его обрамления (Восточная Сибирь) / Е.А. Солдатова, А.С. Торопов, Е.С. Сидкина, А.А. Кобышев, И.С. Иванова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 111–125.
18. Лепокорова О.Е., Домрочева Е.В. Элементный состав природных вод и вмещающих отложений Кузбасса с оценкой водной миграции (на примере Нарыкско-Осташкинской площади) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 200–213.
19. Геохимические особенности природных вод бассейна реки Витим (западные районы Патомского нагорья) / Д.А. Новиков,

- А.А. Максимова, Д.В. Напреев, Ю.Г. Копылова, А.А. Хвашевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 8. – С. 7–17.
20. Авессаломова И.А., Иванов А.Н., Савенко А.В. Водная миграция химических элементов в ландшафтах вулканических островов центральных Курил (на примере о. Матуа) // Вестник Московского Университета. Серия 5. География. – 2018. – № 1. – С. 73–80.
21. Шваров Ю.В. NCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
22. The solubility of gold and palladium in magmatic brines: implications for PGE enrichment in mafic-ultramafic and porphyry environments / N.A. Sullivan, Z. Zajacz, J.M. Brennan, J.C. Hinde, A. Tsay, Y. Yin // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2022. – V. 316. – P. 230–252.
23. Modification of natural peat for removal of copper ions from aqueous solutions / O. Shvartseva, T. Skripkina, O. Gaskova, E. Podgorbunskikh // *Water (Switzerland)*. – 2022. – V. 14. – № 13. – 2114.
24. The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits / Y. Xing, B. Etschmann, W. Liu, Y. Mei, Y. Shvarov, D. Testemale, A. Tomkins, J. Brugger // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 504. – P. 158–176.
25. Страховенко В.Д., Гаськова О.Л. Термодинамическая модель образования карбонатов и минеральных фаз урана в озерах Намши-Нур и Чаган-Тырма (Прибайкалье) // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59. – № 4. – С. 467–480.
26. Ладожская протерозойская структура (Геология, глубинное строение, металлогения) / И.А. Алексеев, А.В. Амантов, М.Г. Амантова, А.В. Бабичев, Ш.К. Балтыбаев, И.В. Бугаенко, А.С. Воинов, Н.С. Голубцова, А.А. Жамалетдинов, С.В. Зайцев, Л.А. Золотая, В.И. Иващенко, Э.В. Полянский, П.Ю. Пушкарев, И.И. Рокитянский, А.М. Ручьев, П.А. Рязанцев, А.А. Скороходов, А.И. Смольская, Е.Ю. Соколова, В.А. Спиридонов, К. Сундблад, Я.В. Таран, Т.А. Цветкова, Е.Н. Черемисина, Н.В. Шаров, А.Н. Шевцов, В.В. Щипцов, С.И. Южанинова, А.Г. Яковлев, О.В. Якубович. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2020. – 436 с.
27. Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. – СПб.: Наука, 2011. – 402 с.
28. Иващенко В.И., Голубев А.И. Новые аспекты минералогии и минералогии Питкярантского рудного района // Труды Карельского научного центра РАН. – 2015. – № 7. – С. 127–148. DOI: 10.17076/geo149.
29. Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. – 1997. – V. 127. – P. 353–368. URL: <https://doi.org/10.1007/s004100050285> (дата обращения 15.11.2022).
30. Объемная модель Салминского массива гранитов рапакиви и закономерности размещения оруденения / А.А. Духовский, Н.А. Артамонова, Э.И. Иванова, И.О. Никифоров // Отечественная геология. – 1994. – № 4. – С. 24–32.
31. Гродницкий Л.Л. Гранитные пегматиты Балтийского щита. – Л.: Наука: Ленингр. Отделение, 1982. – 295 с.
32. Дайки кварцевых порфиров и их место в становлении Салминского батолита (Южная Карелия) / А.А. Кобышев, М.О. Аносова, А.А. Русак, И.А. Алексеев, А.И. Якушев, Ю.Б. Шаповалов // Доклады Академии наук. – 2020. – Т. 491. – № 1. – С. 23–28. DOI: 10.31857/S2686739720030081
33. Информационный бюллетень о состоянии недр территории Северо-Западного федерального округа Российской Федерации в 2020 г. – СПб.: Гидроспецгеология, 2021. – 369 с.
34. Лепокурова О.Е., Трифионов Н.С., Домрочева Е.В. Миграционные формы основных ионов в подземных водах угленосных отложений Кузбасса с акцентом на соединения с гумусовыми кислотами (по результатам моделирования) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 76–89.
35. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
36. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава / Т.И. Моисеенко, М.И. Дину, Н.А. Гашкина, Т.А. Кремлева // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40. – № 4. – С. 375–385.
37. Geochemistry of early diagenesis in sediments of Russian Arctic glacial lakes (Norilo-Pyasinokaya Water System) / A.E. Maltsev, S.K. Krivonogov, Y.S. Vosel, V.A. Bychinsky, L.V. Miroshnichenko, A.S. Shavekin, G.A. Leonova, P.A. Solotchin // *Minerals*. – 2022. – V. 12. – № 4. – 468.
38. Cui M., Luther G.W., Gomes M. Cycling of W and Mo species in natural sulfidic waters and their sorption mechanisms on MnO₂ and implications for paired W and Mo records as a redox proxy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2021. – V. 295. – P. 24–48.
39. Soldatova E., Sidkina E., Sun Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water // *E3S Web of Conferences*. – 2020. – V. 222. – 5022.
40. Concentration level of molybdenum in aquatic systems / J. Pizarro, M.A. Rubio, E. Riós, I. Vila // *Fresenius Environmental Bulletin*. – 2014. – V. 23. – № 1A. – P. 159–168.
41. Солдатова Е.А., Сидкина Е.С., Савичев О.Г. Моделирование изменения геохимической обстановки под влиянием сброса коммунально-бытовых сточных вод на примере Обского болота (Западная Сибирь) // Геосферные исследования. – 2022. – № 1. – С. 126–136.
42. Ivanova I. Geochemistry of strontium in fresh underground waters of the Sredneobskoy basin (Tomsk region, Russia) // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V. 98. – 01024.
43. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review / A.M. Khan, N.K.A. Bakar, A.F.A. Bakar, M.A. Ashraf // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – 24. – P. 22764–22789.
44. Геохимия редкоземельных элементов в подземных водах Сихотэ-Алинской складчатой области (Дальний Восток России) / Н.А. Харитонов, Е.А. Вах, Г.А. Челноков, О.В. Чудаев, И.А. Александров, И.В. Брагин // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35. – № 2. – С. 68–82.
45. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. P. 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek Area, Coeur d'Alene River Valley, Idaho, USA // *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Water Science and Technology Library*. – Dordrecht: Springer, 2005. – V. 51. – P. 89–110.
46. Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage / S.B. Bortnikova, N.V. Yurkevich, O.L. Gaskova, S.S. Volynkin, A.V. Edelev, S.P. Grakhova, O.I. Kalnaya, A.Sh. Khusainova, M.P. Gora, A.A. Khvashchevskaya, O.P. Saeva, V.A. Podolynaya, V.V. Kurovskaya // *Chemical Geology*. – 2021. – V. 586. – № 120623. DOI: doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120623.
47. Торопов А.С., Солдатова Е.А., Рихванов Л.П. 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. – Т. 331. – № 12. – С. 7–21. DOI: 10.18799/24131830/2020/12/2935
48. Торопов А.С., Есильканов Г.М. Современные инструменты выявления геохимических зависимостей миграции радионуклидов в природных водах // Геохимия. – 2022. – Т. 67. – № 3. – С. 238–252. DOI: 10.31857/S0016752522010113
49. Малов А.И., Сидкина Е.С., Рыженко Б.Н. Модель месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова как системы "водопорода": формы миграции, насыщенность подземных вод относительно породообразующих и рудных минералов, экологическая оценка качества вод // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1128–1140.
50. Tracing geochemical sources and health risk assessment of uranium in groundwater of arid zone of India / P. Pandit, A. Saini, S. Chidhambaram, V. Kumar, B. Panda, A.L. Ramanathan, N. Sahu, A.K. Singh, R. Mehra // *Scientific Reports*. – 2022. – V. 12. –

2286. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05770-2> (дата обращения 15.11.2022).
51. Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: meteoritic and solar // *Geochimica et Cosmochimica acta.* – 1989. – V. 53. – P. 197–214.
52. Основной солевой состав и редкоземельные элементы как индикаторы экологического состояния рек Южного Приморья / Е.А. Вах, Г.Ю. Павлова, Т.А. Михайлик, П.Я. Тищенко, П.Ю. Семкин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 39–49.
53. Редкоземельные элементы в подземных водах Томского водозабора / В.К. Попов, Е.Ю. Пасечник, П.И. Проценко, О.Ю. Гончаров // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 97–105.
54. Новые данные по геохимии и условиям образования германий-угольного месторождения Спецугли (Приморский Край) / С.И. Арбузов, И.Ю. Чекрызов, С.С. Ильенко, Б.Р. Соктоев, Е.Е. Соболева // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2021. – Т. 332. – № 5. – С. 17–38.
55. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a Subarctic watershed / S.M. Ilina, S.A. Lapitskiy, Y.V. Alekhin, J. Viers, M. Benedetti, O.S. Pokrovsky // *Aquatic Geochemistry.* – 2016. – V. 22. – P. 65–95.

Поступила: 21.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 14.12.2022 г.

Информация об авторах

Сидкина Е.С., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; ведущий научный сотрудник, Геологический институт РАН.

Торопов А.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; старший научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Кобышев А.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник отдела минерального сырья института геологии Карельского научного центра РАН; старший научный сотрудник лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

UDC 556.314

GEOCHEMICAL FEATURES OF NATURAL WATER OF BUILDING STONE QUARRIES IN PITKÄRANTA AREA (KARELIA)

Evgeniya S. Sidkina^{1,2},
SidkinaES@yandex.ru

Andrey S. Toropov^{3,1},
torop990@gmail.com

Artem A. Konyshov^{4,1},
icelopa@gmail.com

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
19, Kosygin street, Moscow, 119991, Russia.

² Geological Institute RAS,
7, bld. 1, Pyzhevsky lane, Moscow, 119017, Russia.

³ Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory street, Moscow, 119991, Russia.

⁴ Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS,
11, Pushkinskaya street, Petrozavodsk, 185910, Russia.

The relevance of the research is related to the need for a regional assessment of the impact of the building stone deposits development on the natural waters of the Northern Ladoga region. The study area is part of the Ladoga Lake catchment basin, the preservation of the superior water quality is a crucial issue. Currently, the lake resources are used in household and industrial water supply, as well as in fish farms and agriculture.

The main aim of the research is to investigate the chemical composition and identify the main features of the behavior of chemical elements in the natural waters of building stone quarries.

Objects: natural waters and rocks of building stone quarries in the Pitkäranta area of the Republic of Karelia.

Methods. Water chemistry was analyzed by means of a set of methods: potentiometric titration, ion chromatography, atomic emission spectroscopy and mass spectrometry. The mineral composition of the rocks was determined using an electron microscopy and powder X-ray diffraction. The mobility of chemical elements was assessed by coefficients of water migration (Kx) according to A.I. Perelman. The speciation of chemical elements in natural waters were calculated using the HCh software package.

Results. The considered waters are fresh neutral or slightly alkaline with HCO_3^- Ca, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3^-$ Na-Ca or HCO_3^- Na-Ca types. An analysis of a wide range of chemical elements made it possible to determine that S, Ca, Mg, As, Mo, U, Re have the highest mobility in the studied waters. The sources of easily mobile and mobile metals are sulfide minerals and feldspars. According to the thermodynamic calculations dominating species for Zn, Cd, Ni, Co, Sr, Rb, Ba, and Cs are ionic species, for Cu are carbonate species, and for Pb are carbonate and hydroxyl species. The main species of U are carbonate complexes. The water of Ladoga Lake differs in lower salinity and pH value from quarry waters, lower metal contents, which are more typical of being in ionic species. The coefficients of water migration are similar in the studied samples. However, the Kx elements curve of Ladoga Lake is different from the quarry ones. This is explained by the overlap of a number of factors and processes that form the water chemistry of such a large lake. Quarry waters are characterized by enrichment with some trace elements, especially U, Li, Mo, Re, as interaction time and the rock-water ratio increase.

Key words:

water migration, water chemistry, uranium, rare earth elements, aqueous species, pollution, granite, technogenic impact, stone quarrying, Ladoga Lake.

Part of the analytical studies of natural water samples and primary data processing were carried out with the financial support of the State Assignment GEOKHI RAS. The analysis of geochemical features, including the calculation of the aqueous species and migration of chemical elements, was carried out within the framework of the Russian Science Foundation grant no. 22-77-10011. The behavior of radioactive elements was studied with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project no. 19-33-60030. The study of the features of the mineral composition of the leucogranite dyke was carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Geology, Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences. The authors also thank Yuri V. Shvarov for the opportunity to use HCh, Irina N. Gromyak and Denis N. Dogadkin for their help in chemical water analysis.

REFERENCES

- Darwish T., Khater C., Jomaa I., Stehouwer R., Shaban A., Hamzé M. Environmental impact of quarries on natural resources in Lebanon. *Land Degradation and Development*, 2011, vol. 22, no. 3, pp. 345–358.
- Sukhorukova A.F. Hydrogeological of development and hydrogeochemistry of drainage water of the Borok granite quarry. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 209–218. In Rus.
- Malov A.I., Sidkina E.S., Mironenko M.V., Tyshov A.S., Cherkasova E.V. Modeling changes in the composition of river water with discharged wastewater: a case study in NW Russia. *Water*, 2022, vol. 14, 165. DOI: 10.3390/w14020165
- Ozcelik M. Comparison of the environmental impact and production cost rates of aggregates produced from stream deposits and

- crushed rock quarries (Boğaçay Basin/Antalya/Turkey). *Geoheritage*, 2022, vol. 14, 18.
5. Konyshev 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 Pitkäranta district (Karelia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 7–19. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2021/3/3098
 6. Eang K.E., Igarashi T., Fujinaga R., Kondo M., Tabelin C.B. Groundwater monitoring of an open-pit limestone quarry: groundwater characteristics, evolution and their connections to rock slopes. *Environmental Monitoring Assessment*, 2018, vol. 190, no. 4, 193.
 7. Mayes W.M., Large A.R.G., Younger P.L. The impact of pumped water from a de-watered Magnesian limestone quarry on an adjacent wetland: Thrislington, County Durham, UK. *Environmental Pollution*, 2005, vol. 138, no. 3, pp. 443–454.
 8. Nwovu I.G., Oluka I., Omaka O.N., Oje O.A. Risk assessment of the anthropogenic activities (quarrying) and heavy metal profile in mining environment *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, vol. 193, 417.
 9. Eyankware M.O., Obasi P.N., Omo-Irabor O.O., Akakuru O.C. Hydrochemical characterization of abandoned quarry and mine water for domestic and irrigation uses in Abakaliki, southeast Nigeria. *Modeling Earth Systems and Environment*, 2020, vol. 6, pp. 2465–2485. Available at: <https://doi.org/10.1007/s40808-020-00827-5> (accessed 15 November 2022).
 10. Bhatti Z.I., Ishfaq M., Khan S.A., Nawab J., Ghani J., Ullah Z., Khan S., Baig S.A., Muhammad I., Din Z.U., Khan A. Contamination level, source identification and health risk assessment of potentially toxic elements in drinking water sources of mining and non-mining areas of Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Journal of Water and Health*, 2022, vol. 20, no. 9, pp. 1343–1363. Available at: <https://doi.org/10.2166/WH.2022.087> (accessed 15 November 2022).
 11. Li Z., Ma Z., Van der Kuijp T.J., Yuan Z., Huang L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 468–469, pp. 843–853. Available at: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.08.090> (accessed 15 November 2022).
 12. Chen H., Chen Z., Chen Z., Chen H., Ou X. Migration of rare earth elements in the topsoil of abandoned mines under rainfall leaching. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, vol. 328, pp. 1189–1198. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07741-9> (accessed 15 November 2022).
 13. Akortia E., Glover E.T., Nyarku M., Dawood A.M.A., Essel P., Sarfo E.O. Geological interactions and radio-chemical risks of primordial radionuclides ⁴⁰K, ²²⁶Ra, and ²³²Th in soil and groundwater from potential radioactive waste disposal site in Ghana. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, vol. 328, pp. 577–589. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10967-021-07675-2> (accessed 15 November 2022).
 14. Sikakwe G.U., Anam G., Ilaumo B.U. Risk assessment of potentially toxic elements in stream sediments around granite quarries, barite mines, and cultivation areas, Southeastern Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, vol. 193, no. 709. Available at: <https://doi.org/10.1007/S10661-021-09496-Y> (accessed 15 November 2022).
 15. Konyshev A.A., Chevychelov V.Yu., Shapovalov Y.B. Two types of highly differentiated topaz-bearing granites of the Salmi Batholith, Southern Karelia. *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, no. 1, pp. 11–26. DOI: 10.1134/S0016702920010073
 16. Perelman A.I. *Geokhimiya prirodnikh vod* [Geochemistry of natural waters]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 152 p.
 17. Soldatova E.A., Toropov A.S., Sidkina E.S., Konyshev A.A., Ivanova I.S. Chemical composition of the small watercourses of the Kugda massif and its margin (Eastern Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 111–125. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3469> (accessed 15 November 2022).
 18. Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Elemental composition of natural waters and host sediments of the Kuzbass with an assessment of water migration (on the example of the Naryk-Ostashkin area). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 2, pp. 200–213. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/2/3056> (accessed 15 November 2022).
 19. Novikov D.A., Maximova A.A., Napreev D.V., Kopylova Yu.G., Khvashchevskaya A.A. Geochemical features of natural waters in the basin of the Vitim river (Western regions of Patom upland). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 8, pp. 7–17. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/8/3300> (accessed 15 November 2022).
 20. Avessalomova I.A., Ivanov A.N., Savenko A.V. Water migration of chemical elements in the landscapes of volcanic islands of the central kuriles (case study of the Matua island). *Bulletin of Moscow state university, series 5, Geography*, 2018, no. 1, pp. 73–80. In Rus.
 21. Shvarov Yu.V. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of Geochemical systems offered by Windows. *Geochemistry international*, 2008, vol. 46, p. 834–839. DOI: 10.1134/S0016702908080089
 22. Sullivan N.A., Zajacz Z., Brennan J.M., Hinde J.C., Tsay A., Yin Y. The solubility of gold and palladium in magmatic brines: Implications for PGE enrichment in mafic-ultramafic and porphyry environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, vol. 316, pp. 230–252.
 23. Shvartseva O., Skripkina T., Gaskova O., Podgorbunskikh E. Modification of natural peat for removal of copper ions from aqueous solutions. *Water*, 2022, vol. 14, no. 13, 2114. DOI: 10.3390/w14132114
 24. Xing Y., Etschmann B., Liu W., Mei Y., Shvarov Y., Testemale D., Tomkins A., Brugger J. The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits. *Chemical Geology*, 2019, vol. 504, pp. 158–176. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.11.008
 25. Strakhovenko V.D., Gaskova O.L. Thermodynamic model of formation of carbonates and uranium mineral phases in lakes Namshi-Nur and Tsagan-Tyrm (Cisbaikalia). *Russian geology and geophysics*, 2018, vol. 59, no. 4, pp. 467–480. In Rus.
 26. Alekseev I.A., Amantov A.V., Amantova M.G., Babichev A.V., Baltybaev Sh.K., Bugaenko I.V., Warriors A.S., Golubtsova N.S., Zhamaletdinov A.A., Zaitsev S.V., Zolotaya L.A., Ivashchenko V.I., Isanina E.V., Kolesnikov V.E., Korotkova T.G., Kosnyreva M.V., Kotova I.K., Kulakovskiy A.L., Kulikov V.A., Larin A.M., Lekhtilya T., Lviv P.A., Mints M.V., Morozov Yu.A., Myskova T.A., Nilov M.Yu., Pimanova N.N., Polyansky O.P., Pushkarev P.Yu., Rokityansky I.I., Ruchiev A.M., Ryazantsev P.A., Skorokhodov A.A., Smulskaya A.I., Sokolova E.Y., Spiridonov V.A., Sundblad K., Taran Ya.V., Tsvetkova T.A., Cheremisina E.N., Sharov N.V., Shevtsov A.N., Shchiptsov V.V., Yuzhaninova S.I., Yakovlev A.G., Yakubovich O.V. *Ladozhskaya proterozoyskaya struktura (Geologiya, glubinnoe stroenie, metallogeniya)* [Ladoga Proterozoic structure (geology, deep structure, metallogeny)]. Petrozavodsk, KarSC RAS Publ., 2020. 436 p.
 27. Larin A.M. *Granity rapakivi i assotsiiiruyushchie porody* [Rapakivi granites and associated rocks]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2011. 402 p.
 28. Ivashchenko V.I., Golubev A.I. New aspects of mineralogy and mineralogy of the Pitkyaranta ore district. *Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2015, no. 7, pp. 127–148. In Rus. DOI: 10.17076/geo149.
 29. Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multi-phase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 1997, vol. 127, pp. 353–368. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.1007/s004100050285> (accessed 15 November 2022).
 30. Dukhovskiy A.A., Artamonova N.A., Ivanova E.I., Nikiforov I.O. Obyemnaya model Salminskogo massiva granitov rapakivi i zakononernosti razmeshcheniya orudneniya [Volumetric model of the Salmi rapakivi-granite massif and the regularities of mineralization placement]. *Domestic geology*, 1994, no. 4, pp. 24–32.
 31. Grodnitskiy L.L. *Granitnye pegmatity Baltiyskogo shchita* [Granite pegmatites of the Baltic Shield]. Leningrad, Nauka Leningr. Department Publ., 1982. 295 p.
 32. Konyshev A.A., Anosova M.O., Rusak A.A., Alekseev I.A., Yakushev A.I., Shapovalov Y.B. Dikes of quartz porphyry and their

- role in the formation of the Salmi Batholith (South Karelia). *Doklady Earth Sciences*, 2020, vol. 491, P. 1, pp. 127–130. DOI: 10.1134/S1028334X20030083
33. *Informatsionny byulleten o sostoyanii nedr territorii Severo-Zapadnogo federalnogo okruga Rossiyskoy Federatsii v 2020 g.* [Information bulletin on the state of the subsoil of the territory of the North-Western Federal District of the Russian Federation in 2020]. St. Petersburg, Hydrospeitsgeology Publ., 2021. 369 p.
 34. Lepokurova O.E., Trifonov N.S., Domrocheva E.V. Migration forms of basic ions in groundwater of coal-bearing sediments of Kuzbass with a focus on compounds with humic acids (by simulation results). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 76–89. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3464> (accessed 15 November 2022).
 35. Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, CentrLitNefteGaz Publ., 2012. 672 p.
 36. Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Kremleva T.A. Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. *Water resources*, 2013, vol. 40, no. 4, pp. 407–416. DOI: 10.1134/S009780781304009X
 37. Maltsev A.E., Krivonogov S.K., Vosel Y.S., Bychinsky V.A., Miroshnichenko L.V., Shavekin A.S., Leonova G.A., Solotchin P.A. Geochemistry of early diagenesis in sediments of Russian Arctic glacial lakes (Norilo-Pyasinskaya Water System). *Minerals*, 2022, vol. 12, no. 4, 468.
 38. Cui M., Luther G.W., Gomes M. Cycling of W and Mo species in natural sulfidic waters and their sorption mechanisms on MnO₂ and implications for paired W and Mo records as a redox proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, vol. 295, pp. 24–48.
 39. Soldatova E., Sidkina E., Sun Z. Thermodynamic modeling of aqueous migration of chemical elements in irrigation water. *E3S Web of Conferences*, 2020, vol. 222, 5022. DOI: 10.1051/e3sconf/202022205022
 40. Pizarro J., Rubio M.A., Riós E., Vila I. Concentration level of molybdenum in aquatic systems. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2014, vol. 23, no. 1A, pp. 159–168.
 41. Soldatova E.A., Sidkina E.S., Savichev O.G. Modeling the changes of geochemical conditions under municipal sewage discharge on the example of Obskoye Fen (Western Siberia). *Geosphere research*, 2022, no. 1, pp. 126–136. In Rus. DOI: 10.17223/25421379/22/10
 42. Ivanova I. Geochemistry of strontium in fresh underground waters of the Sredneobskoy basin (Tomsk region, Russia). *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 98, 01024.
 43. Khan A.M., Bakar N.K.A., Bakar A.F.A., Ashraf M.A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, pp. 22764–22789.
 44. Kharitonova N.A., Vakh E.A., Chelnokov G.A., Chudaev O.V., Alexandrov I.A., Bragin I.V. REE geochemistry in groundwater of the Sikhote-Alin fold region (Russian Far East). *Russian journal of pacific geology*, 2016, vol. 35, no. 2, pp. 68–82. In Rus. DOI: 10.1134/S1819714016020032
 45. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. P. 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek Area, Coeur d'Alene River Valley, Idaho, USA. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Water Science and Technology Library*. Dordrecht, Springer, 2005. Vol. 51, pp. 89–110.
 46. Bortnikova S.B., Yurkevich N.V., Gaskova O.L., Volynkin S.S., Edelev A.V., Grakhova S.P., Kalnaya O.I., Khusainova A.Sh., Gora M.P., Khvashchevskaya A.A., Saeva O.P., Podolynnaya V.A., Kurovskaya V.V. Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage. *Chemical Geology*, 2021, vol. 586, 120623. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120623.
 47. Toropov A.S., Soldatova E.A., Rikhvanov L.P. Forms of radionuclides (U and Th) migration in natural waters under different geochemical conditions based on computational and experimental data. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 12, pp. 7–21. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2020/12/2935
 48. Toropov A.S., Yessilkanov G.M. Advanced instruments for identifying geochemical dependences of radionuclide migration in natural waters. *Geochemistry international*, 2022, vol. 60, no. 3, pp. 266–278. DOI: 10.1134/S0016702922010116
 49. Malov A.I., Sidkina E.S., Ryzhenko B.N. Model of the Lomonosov diamond as a water-rock system: migration species, groundwater saturation with rock-forming and ore minerals, and ecological assessment of water quality. *Geochemistry international*, 2017, vol. 55, no. 12, pp. 1118–1130. DOI: 10.1134/S0016702917090038
 50. Pandit P., Saini A., Chidhambaram S., Kumar V., Panda B., Ramanathan A.L., Sahu N., Singh A.K., Mehra R. Tracing geochemical sources and health risk assessment of uranium in groundwater of arid zone of India. *Scientific Reports*, 2022, no. 12, 2286. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05770-2> (accessed 15 November 2022).
 51. Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 1989, vol. 53, pp. 197–214.
 52. Vakh E.A., Pavlova G.Yu., Mikhailik T.A., Tishchenko P.Ya., Semkin P.Yu. Basic salt composition and rare earth elements as indicators of ecological state of the rivers of southern Primorye. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 39–49. In Rus.
 53. Popov V.K., Pasechnik E.Yu., Protsenko P.I., Goncharov O.Yu. Rare Earth element content in groundwater of Tomsk water intake. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 97–105. In Rus.
 54. Arbuзов S.I., Chekryzhov I.Yu., Ilenok S.S., Soktoev B.R., Soboleva E.E. New data on geochemistry and genesis of the Spetsugli germanium-coal deposit (Primorsky Krai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 5, pp. 17–38. In Rus.
 55. Ilina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Benedetti M., Pokrovsky O.S. Speciation, size fractionation and transport of trace elements in the continuum soil water–mire–humic lake–river–large oligotrophic lake of a Subarctic watershed. *Aquatic Geochemistry*, 2016, vol. 22, pp. 65–95. DOI: 10.1007/s10498-015-9277-8

Received: 21 November 2022.

Reviewed: 14 December 2022.

Information about the authors

Evgeniya S. Sidkina, Cand. Sc., leading researcher, head of Lab of Modeling Hydrogeochemical and Hydrothermal Processes, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, leading researcher, Geological Institute RAS.

Andrey S. Toropov, Cand. Sc., senior researcher, Lomonosov Moscow State University; senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.

Artem A. Konyshov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS; senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS.