Особенности химического состава воды городских озер Мурманска*

В. А. Даувальтер 1 , З. И. Слуковский 1,2 , Д. Б. Денисов 1 , А. А. Черепанов 1

Для цитирования: Даувальтер, В. А., Слуковский, З. И., Денисов, Д. Б., Черепанов, А. А. (2021). Особенности химического состава воды городских озер Мурманска. *Вестник Санкт-Петербургского университета*. *Науки о Земле*, 66 (2), 252–266. https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.204

В статье предоставлены результаты исследований гидрохимического состава пяти озер Мурманска. Было установлено, что химический состав воды исследуемых городских озер существенно отличается от состава озер северо-восточной части Мурманской области водосбора Баренцева моря, которые были приняты за фоновые водоемы. Увеличились значения рН воды по сравнению с фоновыми значениями, минерализация, содержание главных ионов, биогенных элементов и тяжелых металлов. Увеличение содержания главных катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Mg^{2+} , Na^{+} и K^{+}), а также главных анионов (HCO_{3}^{-} , SO_{4}^{2-} , Cl^{-}) связано с влиянием городской среды, в том числе с использованием реагентов для противогололедной обработки городских дорог. Из-за поступления морских аэрозолей в водах городских озер повышено содержание щелочных (Li и Rb) и щелочноземельных (Sr и Ba) металлов, а также В и Вг. Минерализация воды в Мурманских озерах в десятки раз превышает величины, зафиксированные в фоновых озерах. В воде городских озер значительно увеличилось содержание соединений азотной группы, особенно аммоний-иона, что говорит о формировании восстановительной обстановки, губительно действующей на гидробионты. Наиболее загрязненным среди исследованных водоемов является оз. Ледовое, в меньшей степени — оз. Южное, характеризующиеся наибольшим содержанием вышеперечисленных показателей, а также многих тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn, Co, As, Mo и W). В то же время в наиболее загрязненных озерах отмечается уменьшение содержания органических веществ в связи с угнетением биологических процессов.

Ключевые слова: гидрохимия, городские озера, тяжелые металлы, загрязнение, Мурманская область.

1. Введение

Нагрузка на окружающую среду неизбежно возрастает, а ее основные составляющие, в частности водные ресурсы, качественно ухудшаются (Remor et al., 2018). Водные системы, расположенные в техногенных районах, обычно подвергаются

¹ Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук,

Российская Федерация, 184209, Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, 14а

² Институт геологии Карельского научного центра РАН,

Российская Федерация, 185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

 $^{^*}$ Исследование выполнено в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 (полевые работы) и при поддержке гранта № 19-77-10007 Российского научного фонда (химический анализ).

[©] Санкт-Петербургский государственный университет, 2021

воздействию различных крупномасштабных видов деятельности человека, начиная от нарушения гидрологического и теплового режимов и заканчивая загрязнением воды (Förstner et al., 2004; Moiseenko, 2015). В озерах Арктической зоны на фоне загрязнения окружающей среды и климата наблюдаются нарушения продукционных процессов гидробионтов, уменьшение видового разнообразия (Kashulin et al., 2017). Исследование экологического состояния водоемов Арктического региона имеет важное научное и прикладное значение в связи с глобальными изменениями климата и загрязнениями, усиливающимися в последние десятилетия. Существенный вклад в формирование химического состава вод вносит антропогенный фактор, накладываясь на природные процессы (Моисеенко и Гашкина, 2010). Особенно это касается водных объектов городских и промышленных территорий (Wijaya et al., 2013). Одной из таких территорий является город Мурманск, который расположен на северо-западе России на холмистом побережье Баренцева моря.

Основными источниками загрязнения городских территорий, в том числе тяжелыми металлами, являются предприятия теплоэнергетики и металлургической промышленности, мусоросжигательные заводы, а также автомобильный транспорт (Снежко и Шевченко, 2011). Для Василеостровского района Санкт-Петербурга, где установлено загрязнение почв и снежного покрова тяжелыми металлами, источниками загрязнения являются Василеостровская ТЭЦ, автомобильный транспорт и дорожные покрытия (Лебедев и Агафонова, 2017). На территории юго-западного административного округа Москвы установлено высокое содержание ионов хлора (до 9000 мг/л), натрия (до 6000 г/л), кальция (до 1000 г/л), калия (до 29 мг/л), магния (до 6.2 мг/л), цинка (до 42 мкг/л), свинца (до 4 мкг/л), меди (до 5 мкг/л), кадмия (до 2 мкг/л), хрома (до 2 мкг/л) в снеговой воде, отобранной вблизи дорог, на которых используются противогололедные реагенты (Дрябжинский и др., 2017). Значительное количество загрязняющих веществ и соединений поступает в городские водные объекты при выщелачивании фундаментов зданий и сооружений подземными водами, приобретающими агрессивность на урбанизированных территориях, при разрушении городских дорог, зданий и сооружений, в результате работы автотранспорта (пыль, выхлопные газы, стирание шин) и т. д. (Геохимия..., 2013).

Многие научные исследования посвящены экологической оценке современного состояния природных систем, затронутых деятельностью человека. Но специальных исследований водных объектов в урбанизированных районах проводится очень мало, как и исследований городской среды в Арктической зоне, где природные и климатические условия способствуют высокой чувствительности экосистем к воздействию человека и значительно замедляют естественное восстановление после их загрязнения и повреждения.

Целью данного исследования является изучение гидрохимического (далее в тексте — химического) состава и оценка степени загрязнения озер Мурманска.

2. Материалы и методы

Мурманск — самый большой город в мире за Полярным кругом с населением более 300 тыс. человек и столица Мурманской области, один из крупнейших портов за Полярным кругом и второй порт (после Санкт-Петербурга) на северозападе России. Основными источниками загрязнения города являются выбросы

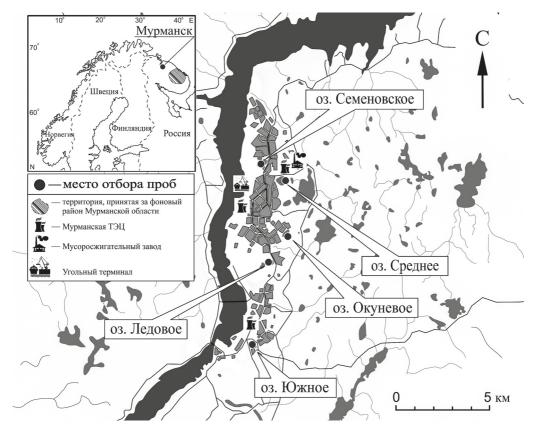


Рис. 1. Схема расположения исследуемых озер Мурманска. Рисунок автора

Мурманской ТЭЦ (в составе трех источников теплоснабжения: Мурманская ТЭЦ, Южная и Восточная котельные), мусоросжигательного завода и автотранспорта, а также пыль, образующаяся при погрузке-разгрузке угля, апатитового концентрата и других грузов в Мурманском морском торговом порту (рис. 1). ТЭЦ была введена в эксплуатацию в 1934 г. и использовала уголь в качестве основного источника топлива до 1964 г. В 1960-е гг. начался постепенный перевод ТЭЦ на новый вид топлива — мазут. Выбросы предприятий Кольской горно-металлургической компании (ГМК), перерабатывающие сульфидные медно-никелевые руды, также являются источником поступления цветных металлов и оксидов серы на водосборы водоемов Мурманска (Dauvalter et al., 2011). Еще одним источником загрязнения окружающей среды является трансграничный перенос на большие расстояния различных загрязнителей, таких как Pb, As, Hg, Cd, Sb и Bi, из других стран (Norton et al., 1990; Bartnicki, 1994; Verta et al., 1989). Озера города расположены в нескольких километрах от Кольского залива Баренцева моря, поэтому на формирование химического состава воды озер города влияют поступления морских аэрозолей (частиц морской соли, поступающих в атмосферу в результате испарения брызг, образующихся при ветровом волнении).

Для исследования химического состава и оценки интенсивности загрязнения было выбрано 5 городских озер (Семеновское, Среднее, Окуневое, Ледовое и Юж-

ное), расположенных в разных частях Мурманска, в различной степени подверженных влиянию антропогенной деятельности и имеющих большую рекреационную значимость для жителей и гостей города (рис. 1). Все изученные озера находятся на водосборе Баренцева моря. Глубины озер были измерены с помощью картографического эхолота Garmin Echomap Plus 42cv. Количество пройденных профилей для замера глубин варьировалось в зависимости от размера озера. Основные морфометрические характеристики озер показаны в табл. 1.

Таблица 1. Основные морфометрические характеристики озер Мурманска

Озеро	Отметка	Площадь	Длина	Длина	Глубина, м				
	уреза воды, м	озера, км ²	береговой линии, м	озера, м	Максимальная	Средняя			
Семеновское	98	0.213	3200	730	11.3	2.4			
Среднее	111	0.248	1990	700	23.5	7.7			
Окуневое	119	0.048	1270	550	5.6	2.3			
Ледовое	80	0.040	780	270	15.7	7.8			
Южное	90	0.053	1130	430	11.3	3.1			

Пробы воды с поверхностного слоя (1 м от поверхности) и придонного слоя (1 м от дна) озер отбирались двухлитровым пластиковым батометром в весеннелетний период 2018-2019 гг. Пробы воды фильтровались через фильтры диаметром 46 мм и размером пор 0.45 мкм (фирмы Millipore®). Вода после фильтрации собиралась в полиэтиленовые бутылки (фирмы Nalgene®) объемом 1 л и 60 мл для определения содержания соответственно макро- и микрокомпонентов. Химический состав воды определяли в центрах коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН и ИГ КарНЦ РАН по единым методикам (Clescerl et al., 1999; Моисеенко и др., 2002). В пробах воды были определены: pH (20°C) — pHметром фирмы Metrohm®; электропроводность (20°C) — кондуктомером фирмы Metrohm®; щелочность — методом титрования Грана; концентрации Na и K — пламенной атомно-эмиссионной спектрометрией (модель Perkin-Elmer 460, воздушно-ацетиленовое пламя); концентрации Са и Мд — пламенной атомно-эмиссионной спектрометрией (модель Perkin-Elmer 460, закись азота-ацетиленовое пламя); содержание органического материала — методом окисления Mn; концентрации форм Si, N и P — колориметрическим методом; концентрации SO_4^- и Cl^- — жидкостным хроматографом Millipore® (модель Waters 430); концентрации микроэлементов — масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе XSeries-2 ICP-MS (Thermo Ficher Scientific). Результаты химического анализа воды с каждой станции усреднялись, и в дальнейшем интерпретация результатов проводилась с учетом усредненных данных. Для контроля качества измерений рН, щелочности, концентраций хлоридов, сульфатов, щелочных и щелочноземельных металлов использовался специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий оценку баланса ионов, а также измеренной и расчетной электропроводности. Качество химико-аналитических измерений, проводимых в центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН, подтверждалось участием в ежегодных международных верификациях (Carlos, 2016).

3. Результаты и обсуждение

Для природных вод Кольского Севера характерна низкая минерализация 20–30 мг/л и следующий порядок распределения главных ионов: $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$; $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ (Моисеенко и др., 1996). В озерах, распложенных вблизи Баренцева моря, вследствие влияния морских аэрозолей основные ионы имеют другой порядок распределения: $Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$; $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$ (Кашулин и др., 2010). Медианное значение рН воды находится на границе между слабокислым и нейтральным — 6.5.

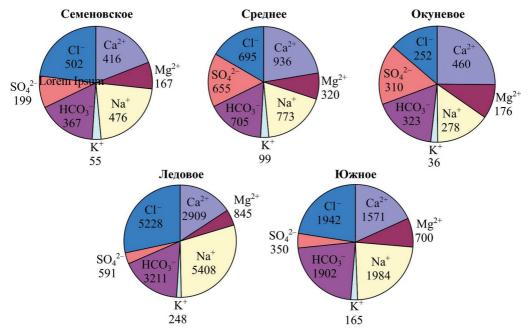
В результате проведенных гидрохимических исследований было установлено, что химический состав воды озер Мурманска значительно отличается от состава озер ненарушенных территорий (табл. 2). Значение рН воды озер в 2018-2019 гг. находится в пределах от 6.60 до 9.34. Максимальные значения (практически на границе между щелочными и сильнощелочными) отмечены в оз. Ледовое, в которое поступают воды из сильно загрязненного ручья Варничного, вытекающего из оз. Карьерное, представляющего собой затопленный карьер строительных материалов, где добывали скальные породы (гнейсы). Ручей Варничный входит в десятку экстремально грязных водоемов (пятый класс загрязнения) России, по данным Гидрохимического института Росгидромета, который опубликовал интерактивную карту степени загрязненности поверхностных вод суши РФ (gidrohim. com, n. d.). По данным Гидрохимического института, ручей Варничный характеризуется следующими повышенными показателями: БПК₅, ХПК, аммонийный азот, марганец, нефтепродукты, медь, АСПАВ, дефицит растворенного в воде кислорода. Рядом с озером проходит центральная городская автомобильная магистраль — Кольский проспект. Высокие величины рН воды отмечены в оз. Южное — среднее значение 8.42, диапазон 8.02-9.11, что относится к щелочным и слабощелочным условиям. Воды остальных озер характеризуются нейтральными значениями величины рН.

Максимальные значения минерализации воды, как и рН, зафиксированы в оз. Ледовое — до 735 мг/л. На втором месте по минерализации, как и по величине рН, стоит оз. Южное — среднее значение 294, диапазон 140–371 мг/л. Минерализация воды в этих озерах в десятки раз превышает величины (среднее значение 20 мг/л, которое можно принять за фоновое), зафиксированные в озерах северовосточной части Мурманской области водосбора Баренцева моря, которые приняты за фоновые (Кашулин и др., 2010). Наименьшие величины минерализации зафиксированы в озерах Окуневое и Семеновское (средние значения 63 и 73 мг/л соответственно), но они также больше фоновой минерализации. Увеличение минерализации озер связано с повышенным поступлением солей в результате урбанизации территории их водосборов. По классификации О. А. Алекина (1970) воды озер Семеновское, Ледовое и Южное относятся к хлоридному классу и натриевой группе, а озер Окуневое и Среднее — к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе, т.е. в последних двух озерах отмечено типичное для основной массы озер Мурманской области распределение главных ионов (рис. 2).

Таблица 2. Средние гидрохимические параметры озер Мурманска

Параметр,	Озеро										
единица измерения	Семеновское	Среднее	Окуневое	Ледовое	Южное						
pН	6.82	7.27	6.88	7.79	8.42						
Са ²⁺ , мг/л	8.3	18.8	9.2	58.3	31.5						
Mg ²⁺ , мг/л	2	3.9	2.1	10.3	8.5						
Na+, мг/л	10.9	17.8	6.4	124.4	45.6						
K+, мг/л	2.2	3.9	1.4	9.7	6.4						
HCO ₃ -, мг/л	22	43	20	196	116						
SO_4^{2-} , мг/л	9.6	31.5	14.9	28.4	16.8						
Cl-, мг/л	17.8	24.7	8.9	185	68.9						
Минерализация, мг/л	73	143	63	612	294						
$\mathrm{NH_{4}^{+}}$, мкг $\mathrm{N/\pi}$	187	30	24	3475	35						
NO ₃ -, мкгN/л	76	86.4	28.8	1.6	9						
$N_{ m o 6 m}$, мкг N/π	542	369	315	3711	275						
PO_4^{3-} , мкг P/π	4.6	0.8	2.25	37.8	4						
Р _{общ.ф.} , мкгР/л	7.2	3.8	5.5	47.6	10.3						
Р _{общ.нф} , мкгР/л	34.2	12.8	13.8	664	16.7						
Цветность, Pt°	12.6	8	53.3	25.4	10.3						
ХПК, мг/л	4.3	3.3	9.2	8	5.1						
Соръ мгС/л	4.8	4.1	8.6	7.7	5.5						
Si, мг/л	0.25	0.2	0.97	4.72	0.15						

В воде оз. Ледовое зафиксировано максимальное содержание соединений азотной группы (аммоний-иона и общего азота), что связано с поступлением воды из оз. Карьерное, где проводились буровзрывные работы с использованием азотсодержащих взрывчатых веществ для добычи скальных горных пород, сточных вод с городской территории, содержащих азотные соединения в повышенных концентрациях, а также разложением нефтепродуктов, в большом количестве захороненных в донных отложениях озера (табл. 2). Известно, что азот в нефти и нефтепродуктах содержится в количестве десятых долей процента (Большаков, 1988). Содержание NH_4^+ в оз. Ледовое подобно содержанию главного катиона K^+ в пересчете на эквивалентную концентрацию. Максимальное содержание NH_4^+ в оз. Ледовое (6390 мкг N/π) в придонных слоях на глубине 13 м) более чем в 300 раз превышает среднее содержание этого иона (20 мкг N/π) в фоновых озерах (Кашулин и др., 2010). Высокие концентрации NH_4^+ в воде оз. Ледовое говорят о сильном загрязнении (Никаноров, 2000). В других озерах количество аммоний-иона значительно



 $\it Puc.~2$. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов воды исследуемых озер Мурманска

меньше, но оно больше среднего содержания в озерах водосбора Баренцева моря. Содержание нитрат-иона в воде оз. Ледовое на три порядка меньше (табл. 2), чем аммоний-иона, что говорит о присутствии восстановительной обстановки и развитии процессов гниения растительных остатков и органических веществ (Никаноров, 2000). Подобная закономерность (превышение содержания аммоний-иона над нитрат-ионом) отмечена также в озерах Южное и Семеновское, что иллюстрирует развитие восстановительной обстановки в придонных слоях этих озер. Во время исследования озер Ледовое, Семеновское и Южное, в частности при отборе проб донных отложений, ощущался запах сероводорода, что напрямую говорит о дефиците кислорода и наличии восстановительной обстановки в донных отложениях и придонных слоях воды.

Максимальное содержание соединений фосфора (фосфат-иона и общего фосфора в фильтрованной и нефильтрованной водах) также отмечено в воде оз. Ледовое (табл. 2), что связано с поступлением сточных вод с городской территории, содержащих соединения фосфора. Содержание PO_4^{3-} в придонных слоях на глубине 13 м в этом озере доходит до 65 мкгР/л, общего фосфора до 1677 мкгР/л, что на один-два порядка больше, чем среднее содержание этих компонентов (2 и 9 мкгР/л соответственно) в фоновых озерах (Кашулин и др., 2010). Незначительное превышение этих показателей зафиксировано также и в озерах Южное и Семеновское (табл. 2).

Содержание органических веществ в воде исследуемых городских озер меньше, чем средние показатели в фоновых озерах (Кашулин и др., 2010) — 62 Pt°, 9.5 мг/л и 7.7 мгС/л для цветности, ХПК и $C_{\rm opr}$ соответственно (табл. 2). Вероятно, это связано с тем, что водные массы исследуемых озер формируются за счет поверхност-

ного стока с городской территории, в меньшей степени покрытой почвенно-растительным слоем по сравнению с природными условиями, что уменьшает поступление аллохтонного органического материала. В пользу этого предположения можно утверждать, что максимальные значения показателей содержания органического материала, сопоставимые с вышеперечисленными средними показателями озер водосбора Баренцева моря, обнаружены в оз. Окуневое, наименее подверженному загрязнению и водосбор которого частично находится в лесной зоне.

Характерной особенностью химического состава поверхностных вод Арктической зоны и Севера России являются повышенные концентрации Fe, Al, Mn вследствие гумификации водосборов (Moiseenko et al., 2013). В воде оз. Окуневое зафиксировано наибольшее содержание Fe (табл. 3), так же как и наибольшее содержание органического материала, что может свидетельствовать о преобладающем нахождении Fe в составе коллоидных органических соединений (Никаноров, 2000). Железо является биологически активным элементом и может поступать в воду после химического выветривания подстилающих горных пород, разложения органических остатков, а также с промышленными и хозяйственно-бытовыми стоками (Dauvalter, 2020). Высокое содержание Fe отмечено в воде оз. Семеновское (более 200 мкг/л), в котором зафиксировано довольно высокое содержание органического материала. Наименьшие концентрации Fe отмечаются в озерах, характеризующихся наибольшим загрязнением, — Ледовое и Южное, а также в оз. Среднее. В пользу того, что Fe находится главным образом в составе органо-минеральных соединений, говорит высокое значение коэффициента корреляции (r=0.73 при p < 0.01) между концентрациями Fe и цветностью воды, являющимся одним из показателей содержания органического материала. Воды загрязненных озер (Ледовое и Южное) характеризуются высокими значениями рН, при которых растворимость железа резко уменьшается. Например, известно, что растворимость гидрооксида трехвалентного железа при увеличении рН с 6 до 8 уменьшается на четыре порядка (Беус и др., 1976). При поступлении вод поверхностного стока в озера со слабощелочными условиями (значения рН находятся в пределах от 7.8 до 8.4) происходит выпадение в осадок гидрооксидов Fe(III) и поступление их в донные отложения (Dauvalter and Ilyashuk, 2007; Dauvalter, 2020). Во всех исследуемых городских озерах содержание Fe выше, чем среднее содержание в озерах водосбора Баренцева моря (Bazova, 2017) и Северной Фенноскандии (Skjelkvåle et al., 2001).

Наименьшее содержание Мп, так же как и Fe, отмечено в оз. Среднее, а также в озерах, характеризующихся наибольшим загрязнением (Ледовое и Южное), а в оз. Семеновское зафиксировано наибольшее содержание Мп (табл. 3). При значениях рН, характерных для поверхностных вод, окисление марганца протекает довольно медленно (Никаноров, 2000). В связи с этим при попадании в водоемы Fe²⁺ и Мп²⁺ сначала идет окисление и осаждение Fe и лишь потом Мп. В то же время восстановление окисленных форм Мп в донных отложениях водоемов протекает легче, чем восстановление Fe (Никаноров, 2000; Dauvalter and Ilyashuk, 2007; Dauvalter, 2020). Так же как и содержание Fe, во всех исследуемых городских озерах содержание Мп выше, чем среднее содержание в озерах водосбора Баренцева моря (Ваzova, 2017) и Северной Фенноскандии (Skjelkvåle et al., 2001).

Содержание Sr в воде озер Ледовое, Южное и Среднее максимальное среди исследуемых озер (табл. 3) и более чем на порядок превышает среднее содержа-

Таблица 3. Средние концентрации (мкг/л) микроэлементов в воде озер Мурманска и озер северо-восточной части водосбора Баренцева моря

(Skjelkvåle et al.,	2001)	0.17	1.41	_	4.86	< 0.3	< 0.1	3.43	61	0.05	0.33	0.41	1.70	I	I	0.49	5.91	3.08	< 0.04	< 0.02	0.03	ı	0.18	0.041
(2100	(Dazova, 2017)	0.72	1.74	31	1.85	0.67	0.50	2.09	47	0.47	1.06	0.94	1.66	0.33	2.03	1.07	7.6	5.08	0.55	0.36	69.0	0.61	0.47	1.01
Озеро	Южное	1.51	41.9	24	1.88	0.91	0.62	14.2	64	0.18	5.93	3.05	2.50	0.29	53.7	4.60	177.7	71.1	0.26	0.22	нпо	0.0005	15.4	0.10
	Ледовое	3.42	34.3	28	1.81	1.24	1.11	13.8	87	06.0	10.80	4.88	7.34	0.81	58.6	7.75	230.3	54.3	0.62	нпо	нпо	0.47	0.21	0.24
	Окуневое	0.92	9.5	55	1.95	2.98	0.70	14.8	265	0.22	8.99	3.59	6.40	0.20	16.2	2.34	59.8	20.3	0.11	0.56	нпо	0.0025	20.7	0.03
	Среднее	86.0	13.3	09	2.01	3.43	0.50	6.7	75	0.10	6.79	2.56	1.03	0.27	25.8	4.79	104.6	15.8	0.20	0.18	2.31	нпо	14.8	0.02
	Семеновское	0.70	6.9	37	2.29	1.69	0.18	36.3	203	0.13	2.91	2.49	2.47	0.28	15.9	2.65	60.3	17.6	0.14	нпо	нпо	нпо	нпо	0.13
Č	Элемент	Li	В	Al	Ti	Λ	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Ba	Мо	Cd	Sb	W	Pb	U

Примечание. нпо — ниже предела обнаружения. Источники: (Skjelkvåle et al., 2001; Bazova, 2017).

ние в озерах водосбора Баренцева моря (Ваzova, 2017) и Северной Фенноскандии (Skjelkvåle et al., 2001), что вызвано переносом морских аэрозолей, содержащих повышенные концентрации Sr. Аналогичная закономерность выявлена и в распределении других щелочных металлов Li и Rb, а также щелочноземельного Ва. Так же как и содержание Fe и Mn, во всех исследуемых городских озерах содержание Sr, Li, Rb и Ва выше, чем среднее содержание в озерах водосбора Баренцева моря (Ваzova, 2017) и Северной Фенноскандии (Skjelkvåle et al., 2001). Высокие значения коэффициента корреляции концентраций Sr, Li и Rb (r=0.87–0.99 при p<0.01) и в меньшей степени Ва (r=0.67–0.83 при p<0.01) с содержанием главных катионов (Ca²+, Mg²+, Na+ и K+) подтверждают вывод о поступлении щелочных и щелочноземельных металлов из одних источников, которыми являются влияние урбанизированной территории и морские аэрозоли.

Из-за поступления морских аэрозолей в водах городских озер также повышено содержание В и Вг, которое более чем на порядок выше, чем среднее содержание в озерах водосбора Баренцева моря (Ваzova, 2017). Как и в случае практически всех вышеописанных элементов, кроме Fe и Mn, содержание В и Вг максимальное в воде озер Ледовое и Южное (табл. 3). Высокие значения коэффициента корреляции концентраций В и Вг (r=0.88–0.99 при p<0.01) с содержанием главных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+), а также Sr, Li, Rb и Ba (r=0.61–0.98 при p<0.01) говорят о совместном поступлении этих элементов.

В воде оз. Ледовое отмечены наибольшие содержания тяжелых металлов Ni, Cu, Zn, Co, As, Mo и W (табл. 3). Это озеро из всех исследуемых озер, судя по содержанию главных ионов, биогенных элементов и тяжелых металлов, подвержено наибольшему антропогенному влиянию и является самым загрязненным. В оз. Ледовое также отмечена наибольшая трансформация структуры зоопланктона в результате загрязнения и интенсивной антропогенной эвтрофикации (Черепанов и др., 2019). В воде оз. Окуневое, одном из относительно чистых среди изученных озер, отмечено наибольшее содержание Cd и Pb. За редким исключением содержание всех тяжелых металлов в воде городских озер выше, чем среднее содержание в озерах водосбора Баренцева моря (Ваzova, 2017) и Северной Фенноскандии (Skjelkvåle et al., 2001).

Наибольшее содержание V было обнаружено в воде озер Среднее и Окуневое (табл. 3), ближе всех расположенных к Мурманской ТЭЦ, на которой в качестве топлива используется мазут, содержащий повышенные концентрации этого элемента. Возможно, наибольшие содержания Сd и Pb в оз. Окуневое также связаны с выбросами Мурманской ТЭЦ. В глобальном масштабе главным источником выбросов тяжелых металлов продолжает оставаться стационарное сжигание ископаемого топлива (Расупа and Расупа, 2001). К числу глобальных загрязняющих элементов относятся высокотоксичные халькофильные элементы — Pb, As, Cd, которые поступают в окружающую среду при сжигании топлива. Главным источником выбросов V и Ni (до 100 и 90 % соответственно) является сжигание нефти и мазута. Выбросы Ni и V за счет сжигания нефти с начала 1980-х до середины 1990-х гг. выросли в 2–3 раза, потому что большинство электростанций, сжигающих нефть и мазут, не оборудовано фильтрами для удаления частиц, содержащих Ni и V, а производство электроэнергии с использованием нефти и мазута за это время увеличилось в 2 раза (Расупа and Расупа, 2001).

4. Заключение

В результате исследований химического состава городских озер Мурманска установлено их значительное загрязнение. Величины рН воды исследуемых озер выше на 1-2 единицы рН по сравнению с фоновыми, что связано с урбанизацией территорий водосборов озер и поступлением в повышенных содержаниях главных катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+), а также главных анионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). По этой же причине, а также за счет близкого расположения моря в воде городских озер увеличивается содержание других щелочных (Li и Rb) и щелочноземельных (Sr и Ba) металлов, В и Br, значительно превышающее средние концентрации для озер северо-восточной части Мурманской области. Минерализация воды исследуемых озер в десятки раз больше, чем в озерах северо-восточной части Мурманской области водосбора Баренцева моря. Воды озер Семеновское, Ледовое и Южное относятся к хлоридному классу и натриевой группе, а озер Окуневое и Среднее — к гидрокарбонатному классу и кальциевой группе. Благодаря антропогенному влиянию, в том числе поступлению и разложению нефтепродуктов в воде городских озер отмечено высокое содержание соединений азотной группы, особенно аммоний-иона, свидетельствующего о наличии восстановительной обстановки, подавляющей протекание продукционных процессов. Наибольшее загрязнение среди исследованных озер, отмечено в озерах Ледовое и Южное, в которых зафиксировано высокое содержание главных ионов, биогенных элементов и тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn, Co, As, Mo и W). Эти озера характеризуются наименьшим содержанием органических веществ, что связано с подавлением биологических процессов в озерах (уменьшение образования автохтонного органического материала), а также с тем, что водные массы озер формируются за счет поверхностного стока с городской территории, в меньшей степени покрытой почвенно-растительным слоем по сравнению с природными условиями (уменьшение поступления аллохтонного органического материала). В озерах Ледовое и Южное наблюдается снижение содержания Fe и Mn вследствие увеличения величины рН, образования малорастворимых гидрооксидов этих металлов и выпадения их в осадок в донные отложения. Одним из основных источников загрязнения городских озер, которое проявляется в увеличении содержания V и Ni, а также Cd и Pb в воде озер, является Мурманская ТЭЦ, где в качестве топлива используется мазут.

Литература

Алекин, О. А. (1970). Основы гидрохимии. Ленинград: Гидрометеоиздат.

Беус, А. А., Грабовская, Л. И., Тихонова, Н. В. (1976). *Геохимия окружающей среды*. Москва: Недра. Большаков, Г. Ф. (1988). *Азоторганические соединения нефти*. Новосибирск: Наука.

Геохимия и минералогия геоэкосистем крупных городов. (2013). Материалы международной конференции. Санкт-Петербург: BBM.

Дрябжинский, О.Е., Зубкова, В.М., Пугачева, Т.Г. (2017). Мониторинг содержания в снеговой воде компонентов противогололедных реагентов и подвижных форм тяжелых металлов. *Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем*, 28 (5), 56–69. https://doi.org/10.21513/0207-2564-2017-5-56-69

Кашулин, Н. А., Сандимиров, С. С., Даувальтер, В. А., Кудрявцева, Л. П., Терентьев, П. М., Денисов, Д. Б., Валькова, С. А. (2010). Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН.

- Лебедев, С. В., Агафонова, Е. К. (2017). Эколого-геохимическая оценка загрязнения окружающей среды по данным мониторинга содержания тяжелых металлов в почвогрунтах и снежном покрове (на примере Василеостровского района Санкт-Петербурга). Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле, 62 (4), 357–369. https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2017.403
- Моисеенко, Т.И., Родюшкин, И.В., Даувальтер, В.А., Кудрявцева, Л.П. (1996). Формирование качества вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водоемы арктического бассейна (на примере Кольского Севера). Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН.
- Моисеенко, Т.И., Даувальтер, В. А., Лукин, А. А., Кудрявцева, Л.П., Ильяшук, Б.П., Ильяшук, Е. А., Сандимиров, С.С., Каган, Л.Я., Вандыш, О.И., Шаров, А.Н., Шарова, Ю.Н., Королева, И.М. (2002). Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. Москва: Наука.
- Моисеенко, Т.И., Гашкина, Н.А. (2010). Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. Москва: Наука.
- Никаноров, А. М. (2000). Гидрохимия. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат.
- Снежко, С. И., Шевченко, О. Г. (2011). Источники поступления тяжелых металлов в атмосферу. *Ученые записки РГГМУ*, 18, 35–37.
- Черепанов, А. А., Денисов, Д. Б., Слуковский, З. И., Вандыш, О. И., Постнова, С. В. (2019). Исследования сообществ зоопланктона в озерах города Мурманска. *Труды Кольского научного центра PAH*, 10 (4), 83–93. https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.4.83-93
- Bartnicki, J. (1994). An Eulerian model for atmospheric transport of heavy metals over Europe: Model description and preliminary results. *Water, Air and Soil Pollution*, 75 (3–4), 227–263. https://doi.org/10.1007/BF00482939
- Bazova, M.M. (2017). Specifics of the elemental composition of waters in environments with operating mining and ore-processing plants in the Kola North. *Geochemistry International*, 55 (1), 131–143. https://doi.org/10.1134/S0016702917010025
- Carlos, E.-O. (2016). Intercomparison 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO3-N, Cl, SO4, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. [report] ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research.
- Clescerl, L. S., Greenberg, A. E. and Eaton, A. D. (eds.) (1999). Standard method for examination for water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association USA.
- Dauvalter, V. A. (2020). Geochemistry of lakes in a zone impacted by an Arctic iron-producing enterprise. *Geochemistry International*, 58 (8), 933–946. https://doi.org/10.1134/S0016702920080042
- Dauvalter, V.A. and Ilyashuk, B.P. (2007). Conditions of formation of ferromanganese nodules in the bottom sediments of lakes in the Baltic Shield. *Geochemistry International*, 45 (6), 615–619. https://doi.org/10.1134/S0016702907060092
- Dauvalter, V., Kashulin, V., Sandimirov, S., Terentjev, P., Denisov, D. and Amundsen, P.-A. (2011). Chemical composition of lake sediments along a pollution gradient in a Subarctic watercourse. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46, 1020–1033. https://doi.org/10.1080/10934529.2011.5 84503
- Förstner, U., Heise, S., Schwartz, R., Westrich, B. and Ahlf, W. (2004). Historical contaminated sediments and soils at the river basin scale. Examples from the Elbe River catchment area. *Journal of Soils and Sediments*, 4 (4), 247–260. https://doi.org/10.1065/jss2004.10.117
- gidrohim.com. (n. d.). ГИС: Качество поверхностных вод Российской Федерации. Гидрохимический институт. [online] Доступно на: http://gidrohim.com/node/61 [Дата доступа 18.04.2021].
- Kashulin, N.A., Dauvalter, V.A., Denisov, D.B., Valkova, S.A., Vandysh, O.I., Terentjev, P.M. and Kashulin, A.N. (2017). Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region, Russia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52 (9), 921–929. https://doi.org/ 10.1080/10934529.2017.1318633
- Moiseenko, T. I. (2015). Impact of geochemical factors of aquatic environment on the metal bioaccumulation in fish. *Geochemistry International*, 53 (3), 213–223. https://doi.org/10.1134/S001670291503009X
- Moiseenko, T.I., Dinu, M.I., Gashkina, N.A. and Kremleva, T.A. (2013). Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. *Water Resources*, 40 (4), 407–416. https://doi.org/10.1134/S009780781304009X
- Norton, S., Dillon, P. and Evans, R. (1990). The history of atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb in North America: Evidence from lake and peat bog sediments. In: *Sources, Deposition and Capony Interactions*.

- Vol. III, Acidic Precipitation. New York: Springer-Verlag, 73–101. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4454-7 4
- Pacyna, J. M. and Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 4, 269–298. https://doi.org/10.1139/er-9-4-269
- Remor, M. B., Sampaio, S. C., de Rijk, S., Boas, M. A. V., Gotardo, J. T., Pinto, E. T. and Schardong, F. A. (2018). Sediment geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. *International Journal of Sediment Research*, 33, 406–414. https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.04.009
- Skjelkvåle, B.L., Andersen, T., Fjeld, E., Mannio, J., Wilander, A., Johansson, K., Jensen, J.P. and Moiseenko, T.I. (2001). Heavy Metal Surveys in Nordic Lakes; Concentrations, Geographic Patterns and Relation to Critical Limits. AMBIO, 30 (1), 2–10. https://doi.org/10.1579/0044-7447-30.1.2
- Verta, M., Tolonen, K. and Simola, H. (1989). History of heavy metal pollution in Finland as recorded by lake sediments. *Science of the Total Environment*, 87/88, 1–18. https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90222-2
- Wijaya, A. R., Ouchi, A. K., Tanaka, K., Cohen, M. D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R. and Ohde, S. (2013). Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implications for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *Journal of Geochemical Exploration*, 126, 45–54. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.009

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2020 г. Статья рекомендована в печать 26 февраля 2021 г.

Контактная информация:

Даувальтер Владимир Андреевич — vladimir@dauvalter.com Слуковский Захар Иванович — slukovsky87@gmail.com Денисов Дмитрий Борисович — proffessuir@gmail.com Черепанов Александр Александрович — acher05503@gmail.com

Features of the chemical composition of water in the urban lakes of Murmansk*

V. A. Dauvalter¹, Z. I. Slukovskii^{1,2}, D. B. Denisov¹, A. A. Cherepanov¹

11, Pushkinskaya ul., Petrozavodsk, 185910, Russian Federation

For citation: Dauvalter, V. A., Slukovskii, Z. I., Denisov, D. B., Cherepanov, A. A. (2021). Features of the chemical composition of water in the urban lakes of Murmansk. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 66 (2), 252–266. https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.204 (In Russian)

The article presents the results of studies of the hydrochemical composition of five urban lakes of Murmansk. It was found that the chemical composition of the water of the studied urban lakes is significantly different from the composition of the lakes of the northeastern part of the Murmansk region of the Barents Sea catchment, which was taken as the background. The water pH values have increased in comparison with the background values, as well as mineralization, the content of major ions, nutrients, and heavy metals. An increase in the content of the main cations of alkaline and alkaline-earth metals (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ μ K⁺), as well as

¹ Institute of North Industrial Ecology Problems, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, 14a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, 184209, Russian Federation

² Institute of Geology, Karelian Research Center, Russian Academy of Sciences,

^{*} The study was carried out within the framework of the research project No. 0226-2019-0045 (field work) and with the support of the grant No. 19-77-10007 of the Russian Science Foundation (chemical analysis).

the main anions (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), is associated with the influence of urban environments, including the use of reagents for deicing of roads. Due to the influx of marine aerosols in the waters of urban lakes, the content of other alkaline (Li and Rb) and alkaline-earth (Sr and Ba) metals, as well as B and Br, is increased. Mineralization of water in the Murmansk lakes is ten times higher than the values recorded in the lakes of the northeastern part of the Murmansk region of the Barents Sea catchment. In the water of urban lakes, the content of compounds of the nitrogen group, especially the ammonium ion, is significantly increased, which indicates the formation of a restorative environment that has a detrimental effect on hydrobionts. Lakes Ledovoe and Yuzhnoe are the most polluted among the studied lakes, characterized by the highest content of the above-mentioned indicators, as well as many heavy metals (Ni, Cu, Zn, Co, As, Mo and W). At the same time, there is a decrease in the content of organic substances in the most polluted lakes due to inhibition of biological processes.

Keywords: hydrochemistry, urban lakes, heavy metals, pollution, Murmansk region.

References

- Alekin, O. A. (1970). Fundamentals of hydrochemistry. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ. (In Russian)
- Bartnicki, J. (1994). An Eulerian model for atmospheric transport of heavy metals over Europe: Model description and preliminary results. *Water, Air and Soil Pollution*, 75 (3–4), 227–263. https://doi.org/10.1007/BF00482939
- Bazova, M. M. (2017). Specifics of the elemental composition of waters in environments with operating mining and ore-processing plants in the Kola North. *Geochemistry International*, 55 (1), 131–143. https://doi.org/10.1134/S0016702917010025
- Beus, A.A., Grabovskaya, L.I. and Tikhonova, N.V. (1976). *Environmental geochemistry*. Moscow: Nedra Publ. (In Russian)
- Bolshakov, G. F. (1988). Nitrogen-organic compounds of oil. Novosibirsk: Nauka Publ. (In Russian)
- Carlos, E.-O. (2016). *Intercomparison 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO3-N, Cl, SO4, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn.* [report] ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research.
- Cherepanov, A. A., Denisov, D. B., Slukovsky, Z. I., Vandysh, O. I. and Postnova, S. V. (2019). Research of zooplankton communities in the lakes of Murmansk city. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN*, 10 (4), 83–93. https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.4.83-93. (In Russian)
- Clescerl, L. S., Greenberg, A. E. and Eaton, A. D. (eds.) (1999). Standard method for examination for water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association USA.
- Dauvalter, V. A. (2020). Geochemistry of lakes in a zone impacted by an Arctic iron-producing enterprise. *Geochemistry International*, 58 (8), 933–946. https://doi.org/10.1134/S0016702920080042
- Dauvalter, V. A. and Ilyashuk, B. P. (2007). Conditions of formation of ferromanganese nodules in the bottom sediments of lakes in the Baltic Shield. *Geochemistry International*, 45 (6), 615–619. https://doi.org/10.1134/S0016702907060092
- Dauvalter, V., Kashulin, V., Sandimirov, S., Terentjev, P., Denisov, D. and Amundsen, P.-A. (2011). Chemical composition of lake sediments along a pollution gradient in a Subarctic watercourse. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46, 1020–1033. https://doi.org/10.1080/10934529.2011.584503
- Dryabzhinsky, O. E., Zubkova, V. M. and Pugacheva, T. G. (2017). Monitoring of the content of de-icing components and mobile forms of heavy metals in snow water. *Problems of Ecological Monitoring and Ecosystem Modelling*, 28 (5), 56–69. https://doi.org/10.21513/0207-2564-2017-5-56-69. (In Russian)
- Förstner, U., Heise, S., Schwartz, R., Westrich, B. and Ahlf, W. (2004). Historical contaminated sediments and soils at the river basin scale. Examples from the Elbe River catchment area. *Journal of Soils and Sediments*, 4 (4), 247–260. https://doi.org/10.1065/jss2004.10.117
- Geochemistry and Mineralogy of Geoecosystems of Large Cities. (2013). Materials of the International Conference. St. Petersburg: VVM Publ. (In Russian)
- gidrohim.com. (n. d.). GIS: Quality of surface waters of the Russian Federation. Hydrochemical Institute. [on-line] Available at: http://gidrohim.com/node/61 [Accessed 18 Apr. 2021]. (In Russian)
- Kashulin, N. A., Dauvalter, V. A., Denisov, D. B., Valkova, S. A., Vandysh, O. I., Terentjev, P. M. and Kashulin, A. N. (2017). Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region,

- Russia. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 52 (9), 921–929. https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1318633
- Kashulin, N. A., Sandimirov, S. S., Dauvalter, V. A., Kudryavtseva, L. P., Terentyev, P. M., Denisov, D. B. and Valkova, S. A. (2010). *Annotated ecological catalogue of lakes in the Murmansk region: East area of the Murmansk region (basin of the Barents sea)*. In 2 Pts. Apatity: Kola Science Centre Publ. (In Russian)
- Lebedev, S. V. and Agafonova, E. K. (2017). Ecogeochemical estimation of environmental pollution by monitoring data of heavy metals contamination in soil and snow cover (at the example of Vasileostrovsky district of Saint Petersburg). Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences, 62 (4), 357–369. https://doi.org/10.21638/11701/spbu07.2017.403 (In Russian)
- Moiseenko, T.I. (2015). Impact of geochemical factors of aquatic environment on the metal bioaccumulation in fish. *Geochemistry International*, 53 (3), 213–223. https://doi.org/10.1134/S001670291503009X
- Moiseenko, T. I. and Gashkina, N. A. (2010). Formation of the chemical composition of lake waters in a changing environment. Moscow: Nauka Publ. (In Russian)
- Moiseenko, T.I., Dauvalter, V.A., Lukin, A.A., Kudryavtseva, L.P., Ilyashuk, B.P., Ilyashuk, E.A., Sandimirov, S.S., Kagan, L.Ya., Vandysh, O.I., Sharov, A.N., Sharova, Yu. N. and Koroleva, I.M. (2002). *Anthropogenic modification of the ecosystem of Lake Imandra*. Moscow: Nauka Publ. (In Russian)
- Moiseenko, T. I., Dinu, M. I., Gashkina, N. A. and Kremleva, T. A. (2013). Occurrence forms of metals in natural waters depending on water chemistry. *Water Resources*, 40 (4), 407–416. https://doi.org/10.1134/S009780781304009X
- Moiseenko, T.I., Rodyushkin, I. V., Dauvalter, V. A. and Kudryavtseva, L. P. (1996). Quality formation of surface waters and bottom sediments under conditions of anthropogenic loads on water catchments within the Arctic area (on the example of the Kola North). Apatity: Kola Science Centre Publ. (In Russian)
- Nikanorov, A. M. (2000). *Hydrochemistry*. St. Petersburg: Gidrometeoizdat Publ. (In Russian)
- Norton, S., Dillon, P. and Evans, R. (1990). The history of atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb in North America: Evidence from lake and peat bog sediments. In: *Sources, Deposition and Capony Interactions. Vol. III, Acidic Precipitation.* New York: Springer-Verlag, 73–101. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4454-7-4
- Pacyna, J. M. and Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 4, 269–298. https://doi.org/10.1139/er-9-4-269
- Remor, M. B., Sampaio, S. C., de Rijk, S., Boas, M. A. V., Gotardo, J. T., Pinto, E. T. and Schardong, F. A. (2018). Sediment geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. *International Journal of Sediment Research*, 33, 406–414. https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.04.009
- Skjelkvåle, B. L., Andersen, T., Fjeld, E., Mannio, J., Wilander, A., Johansson, K., Jensen, J. P. and Moiseenko, T. I. (2001). Heavy Metal Surveys in Nordic Lakes; Concentrations, Geographic Patterns and Relation to Critical Limits. *AMBIO*, 30 (1), 2–10. https://doi.org/10.1579/0044-7447-30.1.2
- Snezhko, S.I. and Shevchenko, O.G. (2011). Sources of heavy metals entering the atmosphere. *Uchenye zapiski RGGMU*, 18, 35–37. (In Russian)
- Verta, M., Tolonen, K. and Simola, H. (1989). History of heavy metal pollution in Finland as recorded by lake sediments. *Science of the Total Environment*, 87/88, 1–18. https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90222-2
- Wijaya, A. R., Ouchi, A. K., Tanaka, K., Cohen, M. D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R. and Ohde, S. (2013). Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implications for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *Journal of Geochemical Exploration*, 126, 45–54. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.009

Received: April 3, 2020 Accepted: February 26, 2021

Contact information:

Vladimir A. Dauvalter — vladimir@dauvalter.com Zakhar I. Slukovskii — slukovsky87@gmail.com Dmitrii B. Denisov — proffessuir@gmail.com Alexander A. Cherepanov — acher05503@gmail.com